

5068/40/11/93

# TUGAS AKHIR

PENGARUH pH, ALKALINITAS DAN NUTRIENT  
TERHADAP PRODUKSI GAS METHAN PADA PENGOLAHAN  
LIMBAH INDUSTRI ALKOHOL SECARA ANAEROBIK  
DENGAN DAN TANPA PENGADUKAN



PENGESAHAN	
Tgl. 08 SEP 1993	
H.	
1208 / TA.	

205  
622.168.3  
Wij  
P-1  
1993

Disusun oleh :

HENNY WIJAYANTI

3883300154

PROGRAM STUDI TEKNIK LINGKUNGAN  
FAKULTAS TEKNIK SIPIL DAN PERENCANAAN  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA

1993





MILIK PERPUSTAKAAN  
INSTITUT TEKNOLOGI  
SEPULUH - NOPEMBER

# TUGAS AKHIR

PENGARUH pH, ALKALINITAS DAN NUTRIENT  
TERHADAP PRODUKSI GAS METHAN PADA PENGOLAHAN  
LIMBAH INDUSTRI ALKOHOL SECARA ANAEROBIK  
DENGAN DAN TANPA PENGADUKAN

Mengetahui / Menyetujui

Dosen Pembimbing

DR. I. WAHYONO HADI, M.Sc.  
130 805 286

PROGRAM STUDI TEKNIK LINGKUNGAN  
FAKULTAS TEKNIK SIPIL DAN PERENCANAAN  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA

1993

## A - B - S - T - R - A - K

Meningkatnya kualitas pencemaran yang timbul dari buangan cair sebagai akibat semakin besarnya kuantitas dan ragam industri menyebabkan badan air penerima tak mampu lagi menetralkan air buangan yang ada dengan pengolahan secara alami (self purification). Seperti halnya air limbah dari industri alkohol yang mengandung zat organik cukup tinggi, diperlukan pengolahan untuk mencapai baku mutu badan air yang ada. Alternatif pengolahan limbah secara anaerobik merupakan metode yang efektif untuk pengolahan limbah organik.

Froses pengolahan anaerobik menjadi sedemikian penting dan menarik, karena selain menghasilkan removal bahan organik yang cukup tinggi, juga menghasilkan gas bio yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar pengganti.

Ada beberapa faktor yang diketahui berpengaruh terhadap produksi gas ini. Oleh karena itu dilakukan percobaan di laboratorium untuk mengetahui sejauh mana pengaruh pH, alkalinitas dan perbandingan nutrien terhadap produksi gas metana pada reaktor anaerobik sistem batch process. Ada dan tidaknya pengadukan di dalam reaktor juga dijadikan parameter terhadap volume gas yang dihasilkan.

Dari hasil penelitian ini diketahui bahwa untuk pH, nilai yang optimum bagi produksi gas adalah pH 6,5, dibanding pH 7,0. Sedangkan penambahan unsur-unsur alkalinitas tidak meningkatkan volume gas, hal ini berkaitan dengan pemilihan unsur-unsur alkalinitas yang ditambahkan dan juga sistem pengolahan anaerobik yang dipakai. Untuk perbandingan nutrient, nilai yang optimum adalah pada CNP = 100 : 1,25 : 0,25. Meskipun volume gas terbesar didapat dari perbandingan CNP = 100 : 5 : 1, karena penambahan pembebanan dengan perbandingan tersebut membutuhkan biaya yang lebih besar dibanding kenaikan volume yang dihasilkan.

## KATA PENGANTAR

Syukur kehadiran Allah SWT atas Ridha dan KaruniaNya yang telah dilimpahkan kepada penulis sehingga Tugas Akhir yang berjudul "*Pengaruh pH, Alkalinitas dan Nutrien Terhadap Produksi Gas Methan Pada Pengolahan Limbah Industri Alkohol Secara Anaerobik Dengan dan Tanpa Pengadukan*" , dapat diselesaikan.

Tugas Akhir ini merupakan salah satu kegiatan kurikuler dengan beban studi 6 SKS yang harus ditempuh sebagai syarat untuk mendapatkan gelar kesarjanaan strata 1 (S-1) di Program Studi Teknik Lingkungan, Fakultas Teknik Sipil & Perencanaan, ITS-Surabaya.

Dapat diselesaikannya tugas ini tidak terlepas dari bantuan, bimbingan dan masukan dari berbagai pihak. Pada kesempatan ini ucapan terimakasih yang paling dalam kami sampaikan kepada , "*Bapak DR. Ir. Wahyono Hadi, MSc*" , selaku Ketua Program studi Teknik Lingkungan sekaligus Dosen Pembimbing kami, yang telah memberikan masukan , bimbingan dan bantuan sepenuhnya, mulai dari awal penelitian kami hingga terselesaikannya laporan akhir ini. Semoga Allah SWT membalas segala kebaikan ini.

Ucapan terimakasih yang tak terhingga kami sampaikan pula kepada :

- Bapak Ir. Joni Hermana MSc.ES. , yang telah berkenan meluangkan waktu dan pikiran untuk ikut memberikan masukan dan bimbingan kepada penulis.
- Bapak Ir. Agus Slamet, selaku dosen wali atas perhatian dan bimbingannya selama berkuliah di Teknik Lingkungan.

- Bapak Ir. Sarwoko M, MSc.ES, selaku koordinator tugas akhir.
- Bapak Ir. JB Widiadi, M.Eng.Sc, selaku Kepala Laboratorium Teknik Lingkungan - ITS
- Bapak Soekidjan SD, Kasi PAL di Pabrik Alkohol & Spiritus, Wates, Mojokerto beserta anak buah, yang telah memberikan segenap bantuan, kemudahan sekaligus bimbingan kepada penulis.
- Segenap bapak & ibu dosen , atas bimbingan dan perhatian selama berkuliah di Teknik Lingkungan - ITS.
- Kepala Unit beserta segenap Staff dan Karyawan di Pabrik Alkohol & Spiritus , Mojokerto.
- Mas Eddy, mas Hadi, Mbak Nur dan mas-mas yang lain di laboratorium Teknik Lingkungan, atas bantuan dan kerjasamanya selama penelitian berlangsung.
- Keluarga tercinta di rumah: Mama, Ayah, mbak Ries & mas Yanto, adikku Tatang serta keponakan tersayang Ega, atas segenap kasih sayang, perhatian, doa dan segala pengorbanannya.
- Keluarga di Waru, mbak Lis & mas Topo, Elda, mas Bambang, atas bantuan dan fasilitasnya
- Mas Sigit beserta keluarga di Simpang Darmo Permai Selatan XI/28, dan keluarga mas Wondo & mbak Dini, atas segala bantuan dan perhatiannya selama ini.
- Iin beserta keluarga, atas bantuan dan sikap kekeluargaannya. Serta buat Tulus, Bakti, Pipin dan teman-teman seangkatan di TL'88.
- Teman-teman di kost (Gebang Lor 80), khususnya : Atiek, Yuni, Trio dan dik Dyan atas pengertian, saran-saran dan bantuannya.

Menyadari sepenuhnya akan kekurangan dan berbagai keterbatasan penulis dalam penyusunan tugas ini, maka perlu kiranya saran, kritik dan masukan dari berbagai pihak demi kesempurnaan Tugas Akhir ini.

Akhirnya, semoga tugas akhir ini bermanfaat dan dapat diterima sebagaimana adanya.

Surabaya, Juli 1993

Henny Wijayanti

# DAFTAR ISI

	Halaman
	i
ABSTRAK	ii
KATA PENGANTAR	iv
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR TABEL	vii
DAFTAR GAMBAR	viii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1. Latar belakang	I - 1
1.2. Tujuan Penelitian	I - 3
1.3. Ruang Lingkup	I - 3
1.4. Batasan Permasalahan	I - 4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1. Pengolahan Zat Organik Secara Biologis	II - 1
2.2. Gambaran Umum Tentang Proses Anaerobik	II - 4
2.3. Biokimia dan Mikrobiologi	II - 10
2.3.1. Mikroorganisme Hidrolisis-Fermentasi	II - 11
2.3.2. Asosiasi Methanogenik	II - 15
2.4. Faktor-Faktor Yang Mempengaruhi Proses Anaerobik	II - 16
2.4.1. Suhu	II - 19
2.4.2. pH	II - 20
2.4.2.1. Hidrolisis-Fermentasi	II - 20
2.4.2.2. Digesti Methana	II - 21
2.4.3. Kelembaban	II - 23
2.4.4. Karakteristik Fisik Substrat	II - 24
2.4.5. Nutrien : Nitrogen, Phosphorus, Sulfur Dan Carbon	II - 24
2.4.6. Kation	II - 26
2.4.7. Pembatas Rate Proses	II - 31
2.5. Kinetika Proses	II - 32
2.5.1. Sistem Suspended Growth	II - 32
2.6. Air Buangan Industri Alkohol	II - 38
2.6.1. Karakteristik Air Buangan Industri Alkohol	II - 38
2.6.2. Alternatif Pengolahan Air Buangan Yang Dilakukan Oleh PAS Wates Mojokerto	II - 39
2.7. Biogas	II - 40

BAB III	METODOLOGI PENELITIAN	III - 1
3.1.	Kerangka Penelitian	III - 2
3.2.	Tahapan Penelitian	III - 4
3.2.1.	Model Pengolahan Air Buangan	III - 4
3.2.1.1.	Reaktor Anaerobik Dengan Pengadukan	III - 4
3.2.1.2.	Reaktor Anaerobik Tanpa Pengadukan	III - 6
3.2.2.	Penyiapan Lumpur	III - 6
3.2.3.	Penyiapan Larutan Sampel	III - 7
3.2.4.	Kondisi Pengoperasian	III - 7
3.2.4.1.	pH	III - 8
3.2.4.2.	alkalinitas	III - 8
3.2.4.3.	perbandingan nutrien	III - 9
3.2.4.4.	ada atau tidaknya pengadukan	III - 9
3.2.5.	Parameter Yang Dianalisa	III - 9
3.2.5.1.	volume gas	III - 9
3.2.5.2.	pH	III - 10
3.2.5.3.	permanganat value (PV)	III - 10
BAB IV	HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN	IV - 1
4.1.	Data-Data Hasil Penelitian	IV - 1
4.2.	Analisa Data Dan Perhitungan Secara Teoritis	IV - 5
4.3.	Pengaruh Nilai pH, Alkalinitas dan Nutrien Terhadap Produksi Gas Methan Pada Pengolahan Limbah Secara Anaerobik dengan dan tanpa pengadukan	IV - 8
4.4.	Pembahasan Hasil Perhitungan Secara Teoritis dan Percobaan Laboratorium	IV - 80
BAB V	KESIMPULAN DAN SARAN	V - 1
5.1.	Kesimpulan	V - 1
5.2.	Saran	V - 3
DAFTAR PUSTAKA		
LAMPIRAN		
Lampiran A :	Analisa Permanganat Value (PV)	A - 1
Lampiran B :	Analisa C O D	B - 1
Lampiran C :	Analisa Nitrogen	C - 1
Lampiran D :	Analisa Phosphat	D - 1
Lampiran E :	Pembebanan	E - 1
Lampiran F :	Analisa Sulfat	F - 1
Lampiran G :	Analisa Alkalinitas	G - 1



## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Genus Bakteri Hidrolisis-Fermentasi Yang Terlibat Dalam Digesti Anaerobik	II - 12
Tabel 2.2	ATP Yang Dihasilkan Dari Berbagai Fermentasi Glukosa	II - 13
Tabel 2.3	Konsentrasi Inhibitor Dari Beberapa Asam Karboksilik	II - 15
Tabel 2.4	Karakteristik Beberapa Bakteri SAB	II - 16
Tabel 2.5	Beberapa Bakteri Methanogenik	II - 18
Tabel 2.6	Batas Toksisitas Logam Berat Untuk Digesti Anaerobik	II - 30
Tabel 2.7	Koefisien Kinetika Untuk Penggunaan Substrat dan Pertumbuhan Bilogis	II - 37
Tabel 4.1	Data Hasil Pengamatan Produksi Gas Pada Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan ( $t_d = 3$ hari)	IV - 1
Tabel 4.2	Data Hasil Analisa Terhadap Penurunan Beban Organik Pada Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan ( $t_d = 3$ hari)	IV - 2
Tabel 4.3	Data Hasil Pengamatan Produksi Gas Pada Reaktor <u>Tanpa</u> Pengadukan ( $t_d = 3$ hari)	IV - 3
Tabel 4.4	Data Hasil Analisa Terhadap Penurunan Beban Organik Pada Reaktor <u>Tanpa</u> Pengadukan ( $t_d = 3$ hari)	IV - 4
Tabel 4.5	Produksi Biogas Secara Teoritis Yang Dapat Dihasilkan Berdasarkan Penurunan Beban Organik Pada Anaerobik (Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan)	IV - 6
Tabel 4.6	Produksi Biogas Secara Teoritis Yang Dapat Dihasilkan Berdasarkan Penurunan Beban Organik Pada Anaerobik (Reaktor <u>Tanpa</u> Pengadukan)	IV - 7

Tabel 4.7.	Prosentase Gas Methan Terhadap Gas Total Pada Reaktor <u>Dengan</u> Dan <u>Tanpa</u> Pengadukan	IV - 38
Tabel 4.8.	Unjuk Kerja Pengolahan Untuk Proses Kontak Secara Anaerobik	IV - 64
Tabel 4.9.	Recapitulation On Anaerobik Digestion	IV - 66

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Skema Pemecahan Polimer Organik	II - 9
Gambar 2.2. Gambaran Konversi Molekul Kompleks Menjadi Methana dan Karbondioksida	II - 10
Gambar 2.3. Pengaruh Temperatur Pada Produksi Gas	II - 20
Gambar 2.4. Pengaruh pH Pada Rate Fermentasi Bakteri Methana	II - 23
Gambar 2.5. Pengaruh Kation Pada Fermentasi Methana	II - 30
Gambar 3.1. Kerangka Penelitian	III - 3
Gambar 3.2. Setting Reaktor Anaerobik <u>Dengan</u> Pengadukan	III - 5
Gambar 3.3. Setting Reaktor Anaerobik <u>Tanpa</u> Pengadukan	III - 6
Gambar 4.1.1. Pengaruh pH Terhadap Produksi Gas Total Pada CNP existing dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 12
Gambar 4.1.2. Pengaruh pH Terhadap Produksi Gas Methan Pada CNP existing dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 13
Gambar 4.2.1. Pengaruh pH Terhadap Produksi Gas Total Pada CNP 100 : 1,25 : 0,25 dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 14
Gambar 4.2.2. Pengaruh pH Terhadap Produksi Gas Methan Pada CNP 100 : 1,25 : 0,25 dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 15
Gambar 4.3.1. Pengaruh pH Terhadap Produksi Gas Total Pada CNP 100 : 5 : 1 dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 16

Gambar 4.3.2.	Pengaruh pH Terhadap Produksi Gas Methan Pada CNP 100 : 5 : 1 dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 17
Gambar 4.4.1.	Pengaruh pH Terhadap Produksi Gas Total Pada CNP existing dan Reaktor <u>Tanpa</u> Pengadukan	IV - 20
Gambar 4.4.2.	Pengaruh pH Terhadap Produksi Gas Methan Pada CNP existing dan Reaktor <u>Tanpa</u> Pengadukan	IV - 21
Gambar 4.5.1.	Pengaruh pH Terhadap Produksi Gas Total Pada CNP = 100 : 1,25 : 0,25 dan Reaktor <u>Tanpa</u> Pengadukan	IV - 22
Gambar 4.5.2.	Pengaruh pH Terhadap Produksi Gas Methan Pada CNP 100 : 1,25 : 0,25 dan Reaktor <u>Tanpa</u> Pengadukan	IV - 23
Gambar 4.6.1.	Pengaruh pH Terhadap Produksi Gas Total Pada CNP 100 : 5 : 1 dan Reaktor <u>Tanpa</u> Pengadukan	IV - 24
Gambar 4.6.2.	Pengaruh pH Terhadap Produksi Gas Methan Pada CNP 100 : 5 : 1 dan Reaktor <u>Tanpa</u> Pengadukan	IV - 25
Gambar 4.7.1.	Pengaruh Penambahan Unsur Alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Produksi Gas Total Pada CNP existing dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 31
Gambar 4.7.2.	Pengaruh Penambahan Unsur Alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Produksi Gas Methan Pada CNP existing dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 32
Gambar 4.8.1.	Pengaruh Penambahan Unsur Alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Produksi Gas Total Pada CNP = 100 : 1,25 : 0,25 dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 33
Gambar 4.8.2.	Pengaruh Penambahan Unsur Alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Produksi Gas Methan Pada CNP = 100 : 1,25 : 0,25 dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 34
Gambar 4.9.1.	Pengaruh Penambahan Unsur Alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Produksi Gas Total Pada CNP = 100 : 5 : 1 dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 35

Gambar 4.9.2.	Pengaruh Penambahan Unsur Alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Produksi Gas Methan Pada CNP = 100 : 5 : 1 dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 38
Gambar 4.10.1.	Pengaruh Penambahan Unsur Alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Produksi Gas Total Pada CNP existing dan Reaktor <u>Tanpa</u> Pengadukan	IV - 39
Gambar 4.10.2.	Pengaruh Penambahan Unsur Alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Produksi Gas Methan Pada CNP existing dan Reaktor <u>Tanpa</u> Pengadukan	IV - 40
Gambar 4.11.1.	Pengaruh Penambahan Unsur Alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Produksi Gas Total Pada CNP = 100 : 1,25 : 0,25 dan Reaktor <u>Tanpa</u> Pengadukan	IV - 41
Gambar 4.11.2.	Pengaruh Penambahan Unsur Alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Produksi Gas Methan Pada CNP = 100 : 1,25 : 0,25 dan Reaktor <u>Tanpa</u> Pengadukan	IV - 42
Gambar 4.12.1.	Pengaruh Penambahan Unsur Alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Produksi Gas Total Pada CNP = 100 : 5 : 1 dan Reaktor <u>Tanpa</u> Pengadukan	IV - 43
Gambar 4.12.2.	Pengaruh Penambahan Unsur Alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) Terhadap Produksi Gas Methan Pada CNP = 100 : 5 : 1 dan Reaktor <u>Tanpa</u> Pengadukan	IV - 44
Gambar 4.13.1.	Pengaruh Nutrien Terhadap Produksi Gas Total Pada pH 6,5 dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 50
Gambar 4.13.2.	Pengaruh Nutrien Terhadap Produksi Gas Methan Pada pH 6,5 dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 51
Gambar 4.14.1.	Pengaruh Nutrien Terhadap Produksi Gas Total Pada pH 7,0 dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 52
Gambar 4.14.2.	Pengaruh Nutrien Terhadap Produksi Gas Methan Pada pH 7,0 dan Reaktor <u>Dengan</u> Pengadukan	IV - 53

Gambar 4.15.1.	Pengaruh Nutrien Terhadap Produksi Gas Total Pada pH 8,5 dan Reaktor Tanpa Pengadukan	IV - 56
Gambar 4.15.2.	Pengaruh Nutrien Terhadap Produksi Gas Methan 8,5 dan Reaktor Tanpa Pengadukan	IV - 57
Gambar 4.16.1.	Pengaruh Nutrien Terhadap Produksi Gas Total Pada pH 7,0 dan Reaktor Tanpa Pengadukan	IV - 58
Gambar 4.16.2.	Pengaruh Nutrien Terhadap Produksi Gas Methan Pada pH 7,0 dan Reaktor Tanpa Pengadukan	IV - 59

## BAB I

### PENDAHULUAN

#### 1.1. LATAR BELAKANG

Kemajuan ilmu dan teknologi dewasa ini semakin memacu manusia untuk membangun berbagai ragam industri guna memenuhi kebutuhan masyarakat yang semakin kompleks. Namun disisi lain pembangunan berbagai macam industri tersebut menimbulkan dampak pada pelestarian alam dan lingkungan hidup.

Meningkatnya kualitas pencemaran yang timbul dari buangan cair sebagai akibat semakin besarnya kuantitas dan ragam industri menyebabkan badan air penerima tak mampu lagi menetralsir air buangan yang ada dengan pengolahan secara alami (self purification).

Untuk mengatasi permasalahan tersebut perlu dilakukan berbagai upaya dengan tujuan melestarikan alam dan memelihara kesetimbangan lingkungan hidup, antara lain dengan mencari berbagai alternatif sistem pengolahan air buangan.

Air limbah yang dihasilkan oleh industri alkohol mengandung zat organik yang memiliki beban polusi yang tinggi bila langsung dibuang ke badan air. Oleh karena itu diperlukan pengolahan untuk mencapai ketentuan yang berlaku (baku mutu yang telah ditetapkan).

Perusahaan Daerah ANEKA KIMIA Unit Pabrik Alkohol dan Spiritus (PAS) Wates Mojokerto , yang mengelola industri alkohol dan spiritus, berusaha untuk mengelola buangan cair yang dihasilkannya seefektif dan seefisien mungkin. Sistem pengolahan limbah yang dipakai adalah pengolahan biologis yang meliputi pengolahan aerob dan anaerob.

Proses pengolahan limbah secara anaerobik merupakan metode yang efektif untuk pengolahan limbah organik. Air limbah yang diolah pada proses ini berasal dari buangan kolom destilasi (vinase). Sedangkan proses aerob adalah merupakan lanjutan proses anaerob, yang di pabrik ini treatmentnya berupa lagoon aerasi.

Proses pengolahan anaerob sendiri menjadi sedemikian penting dan menarik , karena selain menghasilkan removal COD, juga menghasilkan gas bio, yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar pengganti.

Yang harus mendapat perhatian adalah kandungan gas bio yang dihasilkan. Karena yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar adalah gas metan ( $\text{CH}_4$ ). Sedangkan jika gas  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{S}$  yang dominan justru akan menimbulkan permasalahan baru untuk pembuangannya.

Oleh karena itu, dirasa perlu untuk melakukan penelitian terhadap faktor-faktor yang berpengaruh terhadap terbentuknya gas metan pada proses anaerobik. Parameter-parameter yang dipakai di dalam penelitian ini



adalah pH, alkalinitas dan kandungan nutrisi dari air buangan. Karena seperti diketahui bahwa parameter-parameter tersebut sangat berpengaruh terhadap keberhasilan proses anaerobik. Sejah mana pengaruh itu diharapkan akan dapat dilihat dari hasil penelitian ini.

## 1.2. TUJUAN PENELITIAN

Untuk mengetahui pengaruh pH, alkalinitas dan kandungan nutrisi terhadap efektifitas pengolahan limbah industri alkohol secara anaerobik. Adanya peningkatan produksi gas metana merupakan gambaran semakin efektifnya pengolahan limbah di PAS Wates Mojokerto ini, karena secara ekonomis keberadaan gas metana mampu mengurangi biaya produksi. Disamping itu, seperti telah diketahui secara teoritis bahwa semakin besar gas metana yang dihasilkan sebanding pula dengan besarnya removal bahan organik (COD) dari air buangan yang dihasilkan oleh industri.

## 1.3. RUANG LINGKUP

Ruang lingkup dari penelitian ini meliputi :

1. Analisa dari parameter-parameter awal yang diperlukan untuk menunjang penelitian utama.

Terdiri dari : - analisa COD

- analisa N
- analisa P
- analisa Sulfat
- analisa TSS
- analisa pH

2. Pembuatan reaktor anaerobik dengan sistem Batch Process, termasuk perangkat untuk pengadukan dan pengukuran gas methan yang terbentuk.
3. Seeding yang diperlukan untuk proses ini, diperoleh dari lumpur aktif pada tanki Methan Bio Reaktor PAS Wates Mojokerto, dengan maksud untuk mempercepat proses.
4. Pelaksanaan percobaan (running) , yang dalam hal ini akan dilakukan dengan parameter pH, alkalinitas dan nutrient.
5. Pengamatan hasil percobaan, plotting data percobaan ke grafik dan melakukan analisa/pembahasan dari hasil percobaan yang diperoleh.

#### 1.4. BATASAN MASALAH

Mengingat berbagai keterbatasan yang ada pada penelitian ini, maka perlu dijelaskan beberapa pembatasan masalah, yakni antara lain :

1. Penelitian yang akan dilakukan menggunakan skala laboratorium dengan sistem Batch Process. Batch Process dipilih untuk menyesuaikan dengan keterbatasan alat/reaktor yang harus digunakan, kemampuan peneliti, alokasi waktu dan dana yang ada.
2. Pengukuran terhadap terbentuknya gas metan dilakukan dengan sederhana, yang disesuaikan dengan peralatan yang ada tetapi secara teoritis dapat dipertanggung-jawabkan.
3. Pengeraman anaerobik yang dipakai adalah sistem single-stage, artinya untuk keseluruhan proses anaerobik yang terdiri dari dua fasa yaitu asidifikasi dan metanasi, terjadi dalam satu reaktor. Untuk itu perlu dikembangkan dalam penelitian lebih lanjut untuk membandingkan pengaruh dari parameter-parameter yang telah diambil ini, bila proses berlangsung two-stage (terpisah).

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. PENGOLAHAN ZAT ORGANIK SECARA BIOLOGIS

Pengolahan zat organik secara biologis pada dasarnya adalah merupakan upaya mengurangi atau bahkan menghilangkan kadar zat organik yang terkandung dalam air buangan dengan memanfaatkan mikroorganisme, baik yang telah ada di dalam air buangan itu sebelumnya maupun yang ditambahkan, untuk menguraikan kandungan zat organik menjadi senyawa sederhana yang tidak menimbulkan eksek terhadap lingkungan. Dengan demikian maka untuk memperoleh hasil pengolahan yang optimal, disamping perencanaan desain yang tepat, pemeliharaan kondisi kehidupan mikroorganisme pengolah yang baik, merupakan faktor yang perlu diperhatikan.

Secara garis besar pengolahan zat organik secara biologis pada air limbah dapat diklasifikasikan dalam 4 kelompok yaitu :

##### a. Proses Aerobik

Dalam proses ini meliputi antara lain ;

##### 1. Proses Lumpur Aktif (Activated Sludge Processes)

Model ini umumnya digunakan untuk menurunkan kadar organik yang dapat terurai secara biologis (biodegradable) dan nitrifikasi pada air buangan.

## 2. Suspended-Growth Nitrification

Model ini umumnya dipakai untuk menurunkan kadar N (nitrifikasi) pada air buangan.

## 3. Aerated lagoon

Biasa dipakai untuk menurunkan kadar organik pada air buangan, disamping juga untuk nitrifikasi.

## 4. Aerobic digestion

Model ini baik yang konvensional maupun yang pure oxygen, umumnya juga dipakai untuk menurunkan kandungan bahan organik air buangan disamping sebagai alat stabilisasi.

### b. Proses Anoksik (*Anoxic Processes*)

Proses ini pada dasarnya adalah merupakan suatu upaya untuk melakukan proses denitrifikasi pada air buangan. Model yang seringkali dipakai di lapangan antara lain adalah :

1. suspended growth denitrification
2. fixed film denitrification

### c. Proses Anaerob (*anaerobic processes*)

Proses ini pada dasarnya adalah merupakan suatu upaya untuk mengurangi kandungan organik air buangan dalam suasana anaerob (tanpa oksigen bebas).

Berbagai model yang dikembangkan di lapangan, antara lain :

1. Anaerobic Digestion, dengan modifikasi :

- standart rate, single-stage
- high rate, single-stage
- two-stage

2. Anaerobic Contact Proses

3. Anaerobic filter

4. Anaerobic lagoon (pond)

d. *Gabungan Proses Aerob dan Anoksik atau Proses Aerob dan Anaerob*

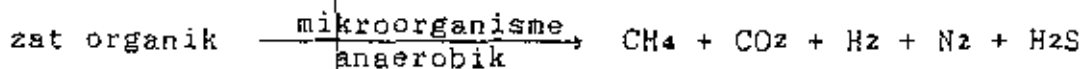
Gabungan dua proses ini dimaksudkan untuk memperoleh keefektifan ganda. Gabungan proses aerob dan anoksik misalnya, dimaksudkan disamping mengurangi kandungan organik juga melakukan nitrifikasi dan denitrifikasi pada air buangan.

Sedangkan gabungan proses aerob dan anaerob dimaksudkan untuk meningkatkan keefektifan pengurangan kandungan zat organik dalam air buangan. Beberapa model yang dikembangkan di lapangan diantaranya adalah sebagai berikut :

1. single-stage nitrification denitrification
2. facultative lagoons (ponds)
3. maturation or tertiary ponds
4. anaerobic facultative lagoons
5. anaerobic facultative-aerobic lagoons

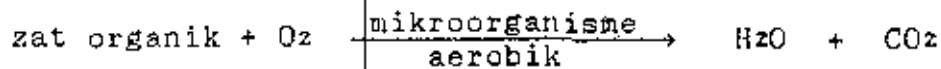
## 2.2. GAMBARAN UMUM TENTANG PROSES ANAEROBIK

Degradasi zat organik secara mikrobiologi dalam lingkungan anaerobik hanya dapat dilakukan oleh mikroorganisme yang dapat menggunakan molekul selain oksigen sebagai akseptor hidrogen. Dekomposisi anaerobik pada hasilnya menghasilkan biogas yang terdiri dari metana (50 - 70%), karbondioksida (25 - 45%) dan sejumlah kecil hidrogen sulfida. Reaksi kimia secara keseluruhan sering disederhanakan sebagai berikut :



Pada kenyataannya degradasi anaerobik zat organik secara kimia merupakan proses yang sangat rumit yang melibatkan ratusan komponen intermediat dan reaksi, yang masing-masing dikatalis oleh enzim atau katalis khusus. Banyak transformasi dilakukan oleh satu atau beberapa alternatif jalur metabolik, dan ahli biokimia meneruskan percobaan untuk mendefinisikan dan menggambarkan berbagai mekanisme secara lebih tepat. Kemampuan mikroorganisme anaerobik untuk mempengaruhi transformasi atau reaksi yang khusus, tergantung pada keberadaan enzim atau katalis khusus untuk katalis tersebut. Untuk reaksi intercelluler tergantung pada kemampuan substrat untuk melewati membran sitoplasma sel.

Pada organisme aerobik substrat karbon dioksidasi menjadi  $\text{CO}_2$  dengan melepas elektron, dan untuk memelihara netralitas elektron, elektron ini diterima oleh  $\text{O}_2$  yang direduksi menjadi  $\text{H}_2\text{O}$ . Reduksi  $\text{O}_2$  melalui sejumlah jalur biokimia, dilakukan oleh satu group bakteri dan menghasilkan sejumlah besar energi.



Pada organisme anaerobik proses berlangsung tanpa kehadiran  $\text{O}_2$ , karenanya elektron yang dilepaskan selama oksidasi substrat harus diterima oleh substansi lainnya. Selama respirasi anaerobik, elektron diterima nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dan karbondioksida ( $\text{CO}_2$ ), sebagai pilihan untuk menghasilkan produk gas nitrogen ( $\text{N}_2$ ), hidrogen sulfida ( $\text{H}_2\text{S}$ ) dan methana ( $\text{CH}_4$ ). Dalam fermentasi anaerobik elektron akseptornya adalah komponen organik, dengan hasil sebagian fraksi substrat karbon dioksidasi menjadi  $\text{CO}_2$  untuk mendapatkan energi, sementara sisanya direduksi untuk memelihara netralitas elektron. Sebuah contoh fermentasi gula menjadi  $\text{CO}_2$  dan alkohol.



Energi yang dilepaskan dalam bakteri selama reaksi redoks disimpan dalam bentuk ATP (adenosin triphosphat), dan massa sel yang dihasilkan per mol substrat yang dikatabolis berhubungan langsung dengan jumlah ATP yang dihasilkan per mol substrat. *Bauchop dan Elsdon* (1960) menemukan bahwa 10,5 g berat kering bakteri dihasilkan per mol ATP yang digunakan. Akhirnya *Mc. Carty* (1971) menemukan rate transport elektron merupakan rate pembatas langkah pada kebanyakan bakteri media reaksi, dan pada dasarnya konstan. Dari analisa dapat disimpulkan bahwa rate pertumbuhan bakteri berhubungan secara langsung dengan cell yield dan dengan energi yang diperoleh dari reaksi redoks. Karena reaksi anaerobik menghasilkan energi dalam jumlah kecil, bakteri anaerobik tumbuh dengan lambat.

Kesimpulan ini mempunyai konsekuensi penting dalam perencanaan digester. Solid detention time ( $\theta_c$ ) yang lama harus dicapai dalam digester agar bakteri anaerobik dapat melakukan katabolisme substrat organik menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{CH}_4$  secara efisien.

Konversi substrat organik menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{CH}_4$  dibawah kondisi anaerobik memerlukan kehadiran tiga group bakteri yang mana saling tergantung satu sama lainnya untuk menghasilkan fermentasi yang tetap. Ketidakseimbangan dalam

hal konversi antara ketiga grup ini akan menyebabkan gangguan proses dan memungkinkan kesalahan.

Grup pertama dikenal sebagai bakteri fermentatif, dan terdiri dari bermacam-macam terutama obligate anaerob (*Hobson et al.* 1974). Grup ini melakukan hidrolisa substrat organik kompleks dengan menggunakan enzim extracellular menjadi komponen yang lebih sederhana seperti CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, asetat, propionat, butirat, asam lemak rantai panjang dan sedikit laktat, etanol, dll, tergantung pada organisme dan kondisi biakan.

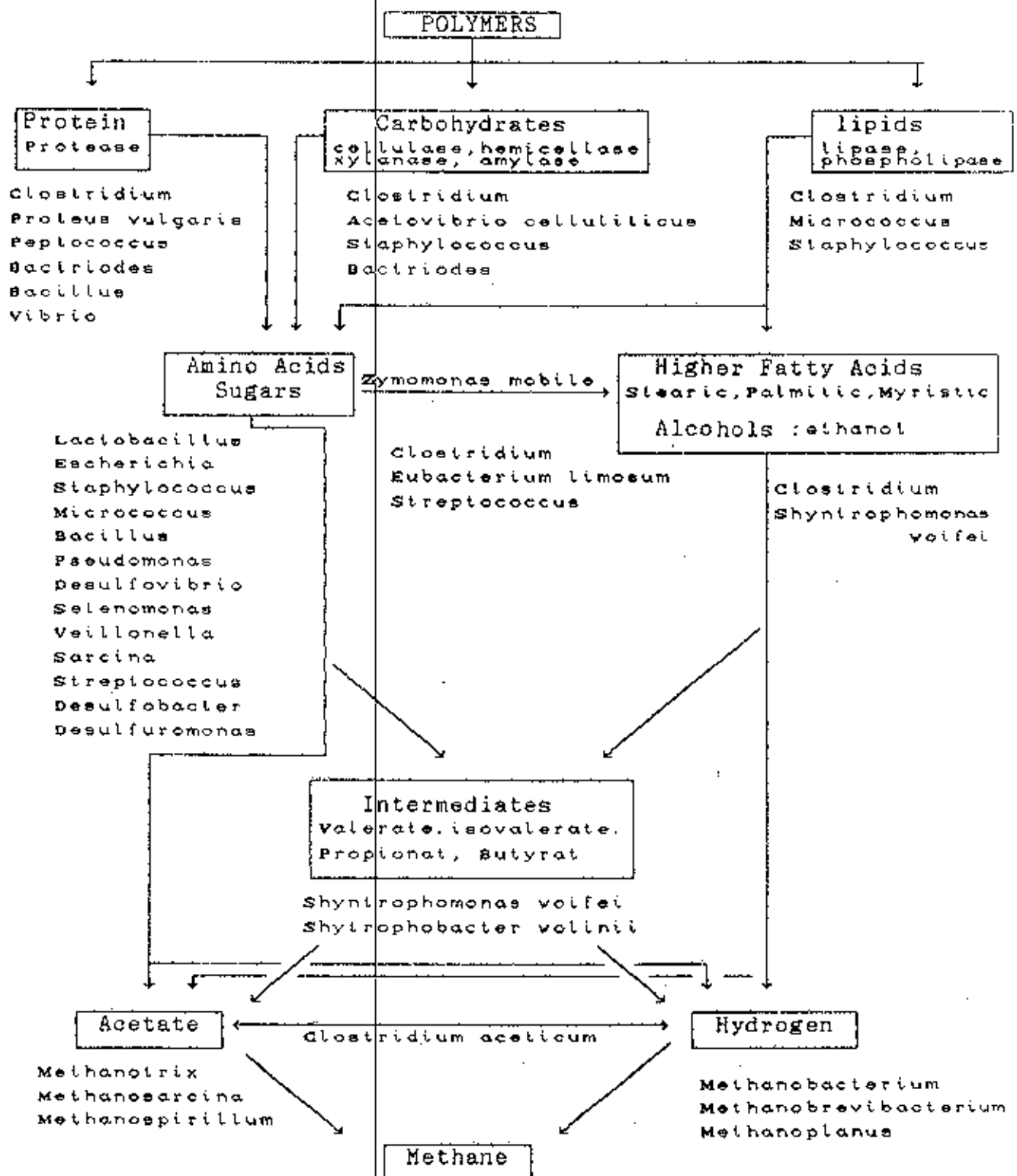
Grup kedua dikenal sebagai bakteri asetogenik penghasil hidrogen (*Mc Inerney & Bryant*, 1981), mengkatabolis semua komponen karbon yang lebih dari dua atom karbon menjadi asetat, H<sub>2</sub> dan CO<sub>2</sub>.

Grup bakteri terakhir adalah methanogens, mengkatabolis baik asetat, CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>, untuk menghasilkan gas CH<sub>4</sub> dan CO<sub>2</sub>.

Belakangan ini telah ditentukan (*Mc Inerney & Bryant*, 1981) bahwa tekanan parsial H<sub>2</sub> sangat penting dalam mengatur semua jalur dan pada tekanan diatas 10<sup>-4</sup> atm H<sub>2</sub> menghalangi degradasi asam propionat dan menyebabkan peningkatan konsentrasi intermediat ini.

Stabilitas digesti anaerobik tergantung pada keseimbangan populasi ketiga grup bakteri. Jika proses menerima beban kejutan, atau kehadiran sebuah substansi

penghambat dalam feed, reaksi ketiga grup bakteri ini berbeda. Karena methanogens merupakan grup dengan pertumbuhan yang paling lambat dalam keseluruhan proses, dan yang paling sensitif terhadap substansi penghambat. Tanda-tanda typikal gangguan proses adalah penurunan dalam produksi gas dan menaikkan intermediate asam volatile (asetat, propionat) diatas level biasa (200 mg/l sebagai asetat). Untuk lebih jelasnya lihat gambar 2.1.



Gambar 2.1. Skema pemecahan Polymer organik  
( Strojan et al, 1986 )

### 2.3. BIOKIMIA DAN MIKROBIOLOGI

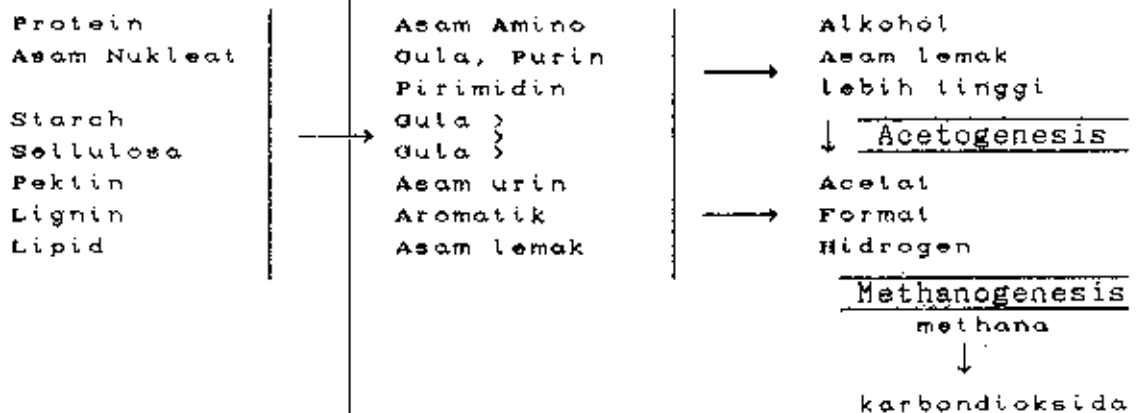
Kemampuan mikroorganisme untuk mengkonversi berbagai molekul kompleks menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{CH}_4$  biasanya terdiri dari tiga kelompok :

- organisme hidrolis - fermentatif
- organisme acetogen
- organisme methanogen

Kelompok pertama dapat bertindak dan beroperasi sendiri, tidak tergantung pada kelompok b dan c. Kelompok acetogen dan methanogen sangat bergantung satu sama lainnya, sehingga sering disebut asosiasi atau konsorsium metanogenik, seperti terlihat pada gambar 2.2.

Polimer  $\longrightarrow$  monomer  $\longrightarrow$  metabolisme  $\longrightarrow$  hasil  
kedua akhir

#### H I D R O L I S A - F E R M E N T A S I



Gambar 2.2. Gambaran konversi molekul kompleks menjadi methana dan karbondioksida (Verstraete, WH, 1984)

### 2.3.1. Mikroorganisma Hidrolisis-fermentatif

Berbagai jenis bakteri diketahui dapat memecah polimer seperti selulosa, hemi-selulosa, starch, pectin, lipid, protein, dsb, menjadi monomer kemudian merubahnya menjadi hasil metabolisme kedua seperti etanol, asam laktat, asam lemak rendah dan amina, seperti terlihat pada tabel 2.1. Sering mikroorganisme hidrolisis ini mengeluarkan enzim ekstra selular untuk menyerang makro molekul yang tidak terlarut. Biasanya, dalam kultur campuran bakteri non hidrolisis seperti bakteri asam laktat, akan mengambil keuntungan dari aktifitas lawannya dan ikut berperan dalam fermentasi monomer. Perlu dicatat bahwa yang menghasilkan energi adalah fermentasi monomer bukan depolimerisasi dan memungkinkan mikroorganisme tumbuh.

Tabel 2.2. memberi gambaran beberapa pola fermentasi glukosa dengan hasil ATP masing-masing. Makin banyak mol ATP dihasilkan per mol substrat, makin banyak energi yang diperoleh bakteri per mol substrat. Dan terlihat bahwa hanya bakteri propionic yang mampu menggunakan 5 mol ATP per mol glukosa. Bakteri ini merupakan kompetitor kuat.

Tabel 2.1. Genus bakteri Hydrolisis - Fermentasi yang terlibat dalam digesti anaerobik (Versraete, W.H. 1984)

A. Polimer menjadi monomer

Sellulosa

*Acetovibrio*  
*Bacteroides*  
*Clostridium*  
*Neocallimastix*  
*Ruminococcus*

Starch

*Bacteroides*  
*Streptococcus*

Pektin

*Bacteroides*  
*Clostridium*  
*Enterobacter*  
*Erwinia*  
*Klebsiella*

Protein

*Bacteroides*  
*Clostridium*

Lipid

*Anaerovibrio*  
*Bacteroides*  
*Butyrivibrio*

B. Monomer ke metabolisme kedua

*Bacteroides*  
*Clostridium*  
*Citrobacter*  
*Escherichia*  
*Lactobacillus*  
*Propionibacterium*  
*Streptococcus*



MILIK PERPUSTAKAAN  
 INSTITUT TEKNOLOGI  
 SEPULUH - NOPEMBER

Tabel 2.2. ATP yang dihasilkan dari berbagai fermentasi glukosa (Verstraete, W.H. , 1984)

1. $C_6H_{12}O_6$	$\longrightarrow$	$0,67 CH_3COO^- + 1,33 CH_3CH_2COO^- + 0,67 HCO_3^- + 2,67 H^+$	
	$\Delta G^\circ$	$kJ/r = - 310$	$ATP/r = 5,33$
2. $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2$	$\longrightarrow$	$2 CH_3CH_2COO + 2 H_2O + 2 H^+$	
	$\Delta G^\circ$	$kJ/r = - 358$	$ATP/r = 5$
3. $C_6H_{12}O_6$	$\longrightarrow$	$3 CH_3COO^- + 3 H^+$	
	$\Delta G^\circ$	$kJ/r = - 310$	
4. $C_6H_{12}O_6 + 4 H_2O$	$\longrightarrow$	$2 CH_3COO^- + 2 HCO_3^- + 4 H_2 + 4H^+$	
	$\Delta G^\circ$	$kJ/r = -206$	$ATP/r = 4$
5. $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O$	$\longrightarrow$	$CH_3CH_2CH_2COO^- + 2 HCO_3^- + 3 H^+$ $2 H_2$	
	$\Delta G^\circ$	$kJ/r = - 254$	$ATP/r = 3$
6. $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O$	$\longrightarrow$	$2 C_2H_5OH + 2 HCO_3^- + 2 H^+$	
	$\Delta G^\circ$	$kJ/r = - 225$	$ATP/r = 2$
7. $C_6H_{12}O_6$	$\longrightarrow$	$2 CH_3CHOHCOO^- + 2 H^+$	
	$\Delta G^\circ$	$kJ/r = -198$	$ATP/r = 2$

Bakteri asam laktat hanya menghasilkan 2 ATP per mol glukosa. Bakteri ini mempunyai jalur biokimia yang sederhana dan dalam kondisi kaya akan energi dapat mengalahkan kompetitor lainnya dengan mudah. Bakteri ini tidak



membutuhkan zat besi, seperti limbah pabrik gula, dapat menggunakan bakteri asam laktat. Laktat dan succinate merupakan substrat yang disenangi oleh bakteri propionat. Dengan ini, bakteri asosiasi methanogenik akan bersaing secara efektif dengan bakteri propionat.

Etanol ( $C_2H_5OH$ ) merupakan intermediat yang bagus. Tetapi pembentukan etanol dalam jumlah besar dalam air limbah oleh bakteri hanya dapat terjadi jika ada sejumlah besar gula dan kondisi pertumbuhan bakteri yang sesuai ( $pH < 4,5$ ).

Fermentasi asam butirat ( $CH_3CH_2CH_2COO^-$ ) menghasilkan  $H_2$  dalam jumlah yang banyak, dimana dalam hal ini fasa pembentukan asam mendahului dari fasa pembentukan methana. Butirat merupakan intermediat yang dapat diterima dari segi termodinamika. Tapi karena adanya bau maka memerlukan penanganan khusus seperti operasi dalam tangki tertutup.

Asam propionat ( $CH_3CH_2COO^-$ ) bukan hanya intermediat yang jelek, tetapi pada tingkat lebih dari 1 g/l dapat menghentikan aktifitas bakteri, pada pH mendekati netral. Pembentukannya biasanya terjadi dibawah kondisi terbentuknya  $H_2$  (lihat reaksi 2 pada tabel 2.2). Dengan tingginya energi yang dihasilkan, bakteri propionat cenderung dominan pada waktu tinggal sel yang lama dan kondisi energi terbatas. Metode untuk mengurangi aktifitasnya adalah menambah sulfat

sebagai elektron akseptor. Dalam hal ini bakteri pengurang sulfat menghalangi bakteri propionat untuk membentuk  $H_2$  tetapi lebih mudah untuk membentuk  $H_2S$ .

Tabel 2.3. Konsentrasi inhibitor dari beberapa asam karboksilik (Verstraete, W.H., 1984)

Produk	pH	Konsentrasi
$HCOO^-$	5,0 - 6,0	100 - 1000
$CH_3COO^-$	4,0 - 5,0	5000 - 10000
$CH_3CH_2COO^-$	5,0 - 6,0	1000
$CH_3CH(OH)COO^-$	5,0 - 6,0	5000 - 10000

Pada pH netral dan SRT yang relatif pendek, pada fermentasi asam campuran, asetat merupakan metabolite yang terpenting, dan umum ditemui dalam berbagai air buangan. Fermentasi seperti ini optimal karena bagian utama dari substrat diproses secara langsung oleh acetotrophic methanogens sementara sisanya untuk pembentukan dan pemeliharaan berbagai komunitas acetogens dan gabungan hydrogenotrophic methanogens.

### 2.3.2. Asosiasi Methanogenik

Hanya sejumlah kecil bakteri yang mampu tumbuh pada metabolite yang kedua seperti etanol, propionat dan butirat, yang berasosiasi dengan methanogen pengguna  $H_2$ . Bakteri ini disebut Obligate Hydrogen Producing Acetogens (OHPA) dan

Syntrophic Acetogenic Bacteria (SAB). Tabel 2.4 menunjukkan beberapa bakteri SAB. Bakteri-bakteri ini terbatas jumlahnya pada range pH netral dan pertumbuhannya cukup lambat. Hanya bakteri mesophilic yang telah digambarkan selama ini, tetapi bakteri thermophilic juga ada.

Selain SAB ini, sulfate reducing bacteria (SRB) dapat juga berperan sebagai acetogen. Jika terdapat sulfat, hidrogen yang dihasilkan dari sulfat organik digunakan untuk mereduksi sulfat menjadi  $\text{HS}^-$ . Jika hadir populasi hydrogenotrophic methanogens yang aktif, dimungkinkan dapat memperoleh hidrogen dari SRB dan mengkonversinya menjadi  $\text{CH}_4$ .

Tabel 2.4. Karakteristik beberapa bakteri SAB (Verstraete, W.H., 1984)

Bakteri	Substrat
1. <i>Pelobacter carbinolus</i> G-rod, $\varnothing$ 0,5 $\mu\text{m}$ , panjang 1 $\mu\text{m}$	Ethanol
2. <i>Syntrophobacter wolinii</i> G-rod, $\varnothing$ 0,6 $\mu\text{m}$ , Panjang 1,0 - 4,5 $\mu\text{m}$ , untuk yang filament lebih dari 35 $\mu\text{m}$ , td = 3-7 hari	Propionat
3. Rounded rod $\varnothing$ 0,8 $\mu\text{m}$ , panjang 2-3 $\mu\text{m}$ , td = 4-6 hari	Propionat
4. <i>Syntrophomonas wolfei</i> G-rod, $\varnothing$ 0,5 - 1,0 $\mu\text{m}$ , panjang 2-7 $\mu\text{m}$ , td = 2-4 hari	Butyrat Caproate Valerate Heptanoate

Ada kemungkinan terdapat bakteri asedogenesis dalam SRB. Hal ini mengurangi intermediate seperti butirrat atau propionat yang terbentuk ( yaitu karena pengasaman reaktor). Penambahan sulfat ( $0,5 - 1 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{l}$  ) dapat meningkatkan pertumbuhan bakteri pengurang sulfat, menyebabkan pengurangan intermediat ke tingkat yang tidak menghambat. Penambahan sulfat yang lebih banyak harus diperhatikan karena pembentukan  $\text{H}_2\text{S}$  pada konsentrasi diatas  $10 \text{ mM}$  menghambat SAB.

Asam nukleat (DNA) bakteri methanogenic lebih sederhana dibandingkan mikroorganisme yang lebih tinggi seperti *Escherichia coli*. Bakteri ini hanya membutuhkan potensial redoks yang sangat rendah ( $-250$  sampai  $-340 \text{ mV}$ ). Bakteri ini hanya mampu memetabolisasi substrat yang sangat sederhana dan dalam jumlah yang sangat kecil (lihat gambar 2.1 dan 2.2). Bakteri ini tidak mempunyai dinding sel konvensional. Tabel 2.5 menggambarkan beberapa species yang ditemukan dalam pengolahan air buangan. Bakteri-bakteri ini terdiri dari species psychro-, meso- dan thermophilic. Semua species lebih menyukai pH netral dan sangat terhambat pada pH dibawah 6. Bakteri hydrogenotrophs mempunyai perubahan energi bebas yang lebih bagus daripada acetotrophs.

Tabel 2.5. Beberapa bakteri Methanogenic (Verstraete, W.H. 1984 )

Bakteri	Substrat
1. <i>Methanobacteriales</i>	
<i>Methanobacterium</i>	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> , HCOOH
<i>Methanobrevibacter</i>	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> , HCOOH
2. <i>Methanococcales</i>	
<i>Methanococcus</i>	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> , HCOOH
<i>Methanococcus mazei</i>	CH <sub>3</sub> COOH, CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
3. <i>Methanomicrobiales</i>	
<i>Methanomicrobium</i>	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> , HCOOH
<i>Methanospirillum</i>	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> , HCOOH
<i>Methanosarcina</i>	H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> COOH
<i>Methanotrix</i>	CH <sub>3</sub> COOH

## 2.4. FAKTOR-FAKTOR YANG MEMPENGARUHI PROSES ANAEROBIK

### 2.4.1. Suhu

Suhu sangat berpengaruh terhadap proses methanogenik. Dalam data literatur Zehnder et al (1981) menemukan range suhu optimum untuk methanogens adalah 30 - 40°C dan 50 - 60°C. Suhu ini diketahui sebagai range mesophilic. Tidak ditemukan psycrophilic dalam literatur (optimum <20°C) dan semua organisme yang diisolasi pada suhu rendah (< 10°C) adalah mesophilic.

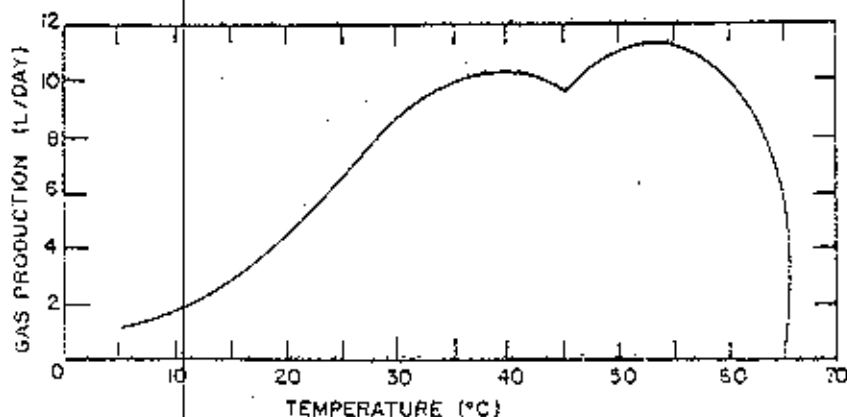
Rate generasi methana mendekati dua kali setiap kenaikan suhu 10°C, sebab itu rate pada suhu 45°C hampir empat kali daripada suhu 15°C. Rate pada 55°C hampir duakali 35°C.

Dari penelitian ini maka disimpulkan bahwa suhu optimum untuk digesti adalah 35°C atau 55°C, tetapi ada tiga hal penting yang harus diperhatikan. Pertama, dalam disain yang diutamakan adalah rate konversi secara keseluruhan, bukan rate per unit massa. Parameter-parameter ini dihubungkan oleh massa aktif organisme per unit volume. Jika konsentrasi organisme dapat dinaikkan dengan resirkulasi sel (Pfefer et al. 1967), maka rate overall yang memuaskan akan dapat dicapai meskipun dalam suhu rendah.

Kedua, jika tujuan utama digesti anaerobik untuk memaksimalkan produksi energi, operasi pada suhu 35°C atau

55°C tidak dapat memaksimalkan. Dengan buangan kotoran babi, *Stevens* dan *Schultz* (1979) telah menunjukkan untuk memaksimalkan produksi energi pada suhu 25°C lebih optimal daripada suhu 35°C.

Yang terakhir, fluktuasi suhu harus seminimum mungkin karena menghambat methanogens. Fluktuasi beberapa derajat dapat diterima, tetapi biasanya lebih baik untuk mengoperasikan pada suhu lebih rendah yang konstan, daripada suhu tinggi sepanjang siang hari dan jauh lebih rendah pada malam hari ( > 5°C ).



Gambar 2.3. Pengaruh temperatur pada produksi gas ( Price, E.C. & Cheremisinoff, 1981)

## 2.4.2. pH

### 2.4.2.1. Hidrolisis - Fermentasi

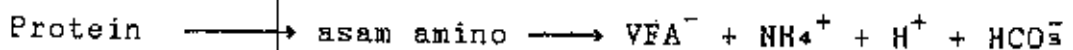
Mikroorganisme hidrolisa-fermentasi dapat aktif asalkan pH > 4,5. Pada digesti dua fasa , pH fasa pertama harus dikontrol pada nilai dimana memberikan spektrum

optimal untuk metabolisme kedua. Hal ini dapat dilakukan dengan penambahan NaOH,  $\text{Ca(OH)}_2$  atau HCl.

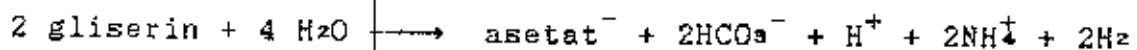
Pada air buangan yang mengandung karbohidrat tinggi, hidrolisis fermentasi akan menghasilkan asam organik, dan jika pH tidak dikontrol akan turun sampai tingkat pKa asam yang terbentuk (misal asam laktat pKa = 3,86 pada  $25^\circ\text{C}$ , asam butyrat pKa = 4,82 pada  $25^\circ\text{C}$ ).

Jika protein diuraikan, hasil hidrolisanya tidak hanya asam organik saja tetapi juga  $\text{NH}_3$ .

Reaksinya menjadi :



Contoh :



Dalam hal ini, terbentuk buffer asetat-  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , gliserin yang difermentasi memberikan pH akhir 6,5.

Pada beberapa tangki asidifikasi, hydrogenotrophic methanogens akan tumbuh dengan cepat karena produksi hidrogen dalam jumlah yang banyak oleh proses fermentasi. Dalam hal ini,  $(\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-)$  dikonsumsi oleh bakteri tersebut, dengan demikian dapat mengurangi pH lebih lanjut.

#### 2.4.2.2. Digesti Methana

pH optimal untuk methanogenesis antara 6,8 - 7,6. Pada pH sedikit asam, *Methanosarcina* lebih sesuai daripada species *Methanotrix*. Faktor-faktor penting yang harus



diperhatikan adalah sebagai berikut :

- a. pH reaktor methana harus dijaga  $> 6,5$ .

pH yang lebih rendah akan mengganggu methanogenesis. Jika menjadi asam karena over loading, dapat ditambahkan soda kaustik, sodium karbonat atau kapur. Karena asam yang tidak terpisahkan lebih bersifat toksik, disarankan jika terjadi pengasaman, kenaikan pH sampai 8,0 - 8,5 diperbolehkan.

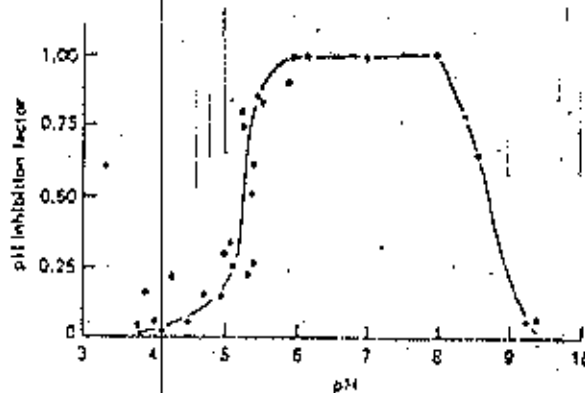
- b. pH harus dijaga tetap konstan.

Perubahan yang kecil dalam range pH 6,5 - 8,5 yang seharusnya tidak mempengaruhi kelangsungan hidup organisme, menjadi sangat mempengaruhi pertumbuhan dan pemeliharaan methanogenesis. Kapasitas buffer cairan merupakan hal yang utama. Pada pH 7 untuk kebanyakan air buangan, buffer pH terdiri dari sistem  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{NH}_4^+$ . Untuk menjamin kondisi pH yang stabil selama digesti,  $(\text{HCO}_3^-)$  alkalinity harus dalam range 25 - 100 meq/l. Dalam digester, anion  $\text{HCO}_3^-$  dinetralkan terutama oleh kation  $\text{Na}^+$  dan  $\text{NH}_4^+$ . Apabila kapasitas buffer tidak mencukupi, dapat ditambahkan  $\text{NaHCO}_3$  atau  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

- c. pH optimal untuk methanogen adalah 7,0.

Karena itu penambahan alkali terhadap influen harus disesuaikan sehingga pH rektor 7,0. pH effluen akan tergantung pada alkalinity, yang lebih tinggi daripada pH dalam reaktor, sehingga menunjukkan bahwa pH effluen

tidak mewakili pH dalam reaktor. Bakteri methanogens sangat sensitif terhadap perubahan pH. Gambar 2.4. menunjukkan bahwa rate fermentasi methanogens relatif konstan pada range pH 6,0 - 8,5 , tetapi terjadi penurunan drastis bila pH berada diluar range tersebut.



Gambar 2.4. Menunjukkan pengaruh pH pada rate fermentasi bakteri methana

#### 2.4.3. Kelembaban

Kelembaban dibutuhkan oleh semua bakteri, dimana bakteri dapat menerima kondisi dengan range dari kelembaban yang rendah sampai cairan. Hal ini berarti limbah yang sangat basah dapat digunakan tanpa konsumsi energi untuk pengeringan.

Pengaruh berbagai konsentrasi kelembaban pada limbah padat terhadap produksi gas telah dipelajari. Berbagai kandungan kelembaban dari 36 - 99% menaikkan produksi gas sebanyak 670%. Kenaikkan terbesar dicatat pada range kelembaban 60 - 78% dan cenderung sama pada kelembaban yang

lebih tinggi.

Ada bukti bahwa sisa kelembaban dapat menghambat aktifitas methanogenic. Menurut teori, penambahan air menyebabkan penambahan konsentrasi oksigen yang besar yang dapat bersifat racun terhadap organisme anaerobik.

#### 2.4.4. Karakteristik fisik substrat

Hasil tes menunjukkan ukuran partikel limbah padat berpengaruh cukup besar terhadap rate produksi gas. Pengecilan ukuran akan menaikkan rate produksi gas.

Kenaikan densitas limbah padat menurunkan rate produksi gas, karena kompaksi menyebabkan turunnya luas permukaan efektif yang terekspos untuk hidrolisis enzimatis (F.B. De Walle & E.S.K. chian, 1975).

#### 2.4.5. Nutrien : Nitrogen, Phosphorus, Sulfur dan Carbon

Sel mikroba mengandung rasio C : N : P : S sekitar 100 : 10 : 1 : 1 (R. Mitchell, 1974). Oleh sebab itu, untuk aktifitas pertumbuhan mikroba elemen-elemen ini harus ada dan mencukupi, ketidak hadiran atau kekurangan dapat menghambat rate pertumbuhan. Rasio C : N (25 : 1) dan C : P (20 : 1) yang tepat sangat dianjurkan (S. Gosh, et al, 1978). Hasil tes membuktikan bahwa air limbah industri yang banyak mengandung karbohidrat seperti juga buangan domestik yang kekurangan nitrogen dan phosphorus (Fruton & Simmonds, 1959, J, Payne, 1976).

Rasio C : N dan C : P hanya digunakan jika berhubungan dengan substansi yang dapat difermentasi serta keberadaan nitrogen dan phosphorus. Lignin dalam bubur kayu, residu sellulosa dan buangan sayuran serta komponen-komponen lainnya, sulit diurai oleh mikroba dan hal ini tidak diinginkan terjadi.

Ammonium nitrogen pada konsentrasi > 3000 mg/l dan pH > 7,4 bersifat toksik (Bisselli, et al, 1975).

Pada konsentrasi 9 milimol, semua komponen sulfur anorganik, selain sulfat, menghambat degradasi selulosa dan asosiasi methanogenesis yang diurut sebagai berikut :

thiosulfat > sulfit > sulfida > hidrogen sulfida

Bakteri pengguna sulfat bersaing dengan bakteri methana untuk memakai hidrogen. Kemampuan organisme pengguna sulfat dalam menggunakan hidrogen untuk menghalangi methanogens telah dibuktikan, tetapi bakteri pereduksi sulfat maupun bakteri penghasil methana dapat terjadi dengan kehadiran sisa hidrogen (Chinoweth, et al, 1979)

Beberapa komponen organik dapat menghambat digesti anaerobik. Termasuk pelarut organik, alkohol, dan asam lemak rantai panjang pada konsentrasi tinggi. Pestisida dalam limbah padat juga merupakan masalah yang potensial (Bisselli, et al, 1975).

Pengaruh struktur molekul petrokimia telah diteliti dan diketahui bahwa adanya chloro, aldehid dan ikatan ganda

menunjukkan toksisitasnya. Beberapa komponen yang bersifat toksik terhadap kultur yang tidak diaklimatisasi, dapat didegradasi setelah periode aklimatisasi.

Merubah material feed substrat dapat menghasilkan ketidakseimbangan dalam populasi bakteri dan yang menyebabkan akumulasi hasil fermentasi yang bersifat toksik.

#### 2.4.6. Kation

Semua kation dapat menghasilkan efek toksik pada berbagai organisme jika konsentrasinya cukup tinggi, tetapi tingkat toksisitasnya relatif. Biasanya toksisitas meningkat sesuai dengan valensi dan berat atom. Hasil studi pengaruh kation pada proses anaerobik menunjukkan bahwa bakteri methana memberikan respon yang sama terhadap kation seperti organisme lainnya, tetapi lebih sensitif terhadap efek toksik kation daripada bakteri pembentuk asam.

Tiga efek dasar : toksisitas, antagonisme dan stimulasi. Toksisitas dapat bervariasi dengan kehadiran kation lainnya. Kemampuan sebuah kation untuk mempengaruhi (menaikkan atau menurunkan) toksisitas yang lainnya disebut antagonisme. Konsentrasi kation yang rendah mempunyai efek stimulasi pada metabolisme organisme (khususnya bakteri penghasil methana). Stimulasi terjadi pada konsentrasi mendekati 1,5 kali tingkat toksik.

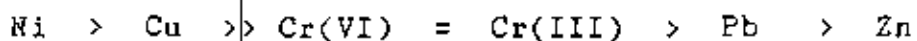
Kation mempunyai peranan dalam aturan nutrisi pada metabolisme semua organisme, berlaku sebagai aktifator berbagai jenis enzim. Secara teori disebut sebagai dalil interaksi singkat antara kation dan enzim, seperti interaksi yang menghasilkan stimulasi jika aktifator logam yang tepat bersatu dengan enzim, tetapi toksisitas yang dihasilkan jika enzim bersatu dengan kation yang salah. Antagonisme dapat digambarkan sebagai kompetisi singkat antara kation yang berfungsi dan yang tidak pada permukaan enzim (Kugelman & Mc, Carty, 1965)

Pengaruh kation dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Pengaruh kation dalam pengolahan anaerobik merupakan semua jenis dan konsentrasi kation.
2. Konsentrasi optimum ion 0,01 M untuk monovalent : Na, K,  $\text{NH}_4$  ; 0,005 M untuk ion divalent Ca, Mg.
3. Konsentrasi diatas atau dibawah optimum menghasilkan efisiensi lebih kecil dari maksimum.
4. Penghambatan yang disebabkan oleh konsentrasi yang berlebihan dari salah satu ion dapat diantagonis (diminimalkan) dengan penambahan konsentrasi optimum ion lain.
5. Antagonisme maksimal dari kation penghambat dapat diperoleh dengan penambahan konsentrasi optimum beberapa kation lainnya, lebih dari satu.

Logam berat bersifat lebih toksik daripada ion logam ringan, meskipun pada konsentrasi sangat rendah, seperti tembaga dan raksa menghasilkan efek stimulasi. Toksisitas logam berat dalam digesti anaerobik tergantung pada bentuk kimianya, misalnya logam berat dalam bentuk endapan sulfida mempunyai konsekuensi terhadap sistem biological, dan konsentrasi logam berat toksik yang tinggi dapat ditoleransi jika kekurangan sulfida dapat dianggap berperan sebagai endapan (S. Gosh, et al, 1978).

Terlihat bahwa bakteri dapat mengkonsentrasi ion logam berat yang larut sekitar dinding sel yang bergabung dengan protein dan efek toksiknya berhubungan dengan pemakaian maksimum logam oleh bakteri. Penurunan toksisitas berdasarkan berat atau molar :



Metode feed mempunyai pengaruh terhadap tingkat toksisitas, biasanya feeding yang bervariasi atau shock feeding menghasilkan batas toksik yang lebih daripada step-fed logam yang bersangkutan. Tingkat penghambatan didefinisikan sebagai waktu ketika terjadi pengurangan produksi gas yang terlihat dengan jelas. Batas toksik ditentukan jika terjadi pengurangan produksi total gas sebesar 70% dari nilai rata-rata.

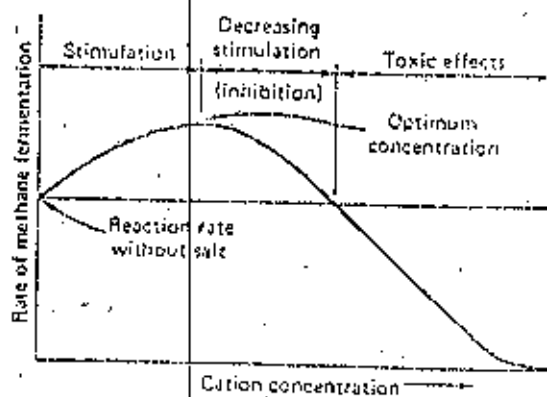
Pengontrolan diperlukan untuk mengurangi pengaruh logam berat pada digesti anaerobik termasuk penambahan anion

untuk presipitasi seperti sulfida dan operasi pada pH maksimum yang diijinkan, karena kebanyakan logam berat hidroksida hanya sedikit yang terlarut.



Tabel 2.6. Batas toksisitas logam berat untuk digesti anaerobik (C.P. Elizabeth & Cheremisinoff, P.N., 1981)

	Step Feed		Pulse Feed
	Konsentrasi inhibit (mg/l)	Batas Toksis (mg/l)	Batas Toksis (mg/l)
Cr (III)	130	260	< 200
Cr (VI)	110	420	< 180
Cu	40	70	< 50
Ni	10	30	> 30
Cd	-	> 20	> 10
Pb	340	> 340	> 250
Zn	400	800	< 1700



Gambar 2.5. Pengaruh kation pada fermentasi Methana (Kugelman & Mc. Carty, 1965)

#### 2.4.7. Pembatas Rate Proses

Kekurangan salah satu nutrisi esensial adalah merupakan pembatas rate reaksi yang bersangkutan.

Ada empat langkah pembatas rate yang potensial dalam konversi selulosa menjadi metana secara anaerobik :

1. konversi selulosa menjadi gula terlarut oleh enzim ekstraseluler
2. formasi asam volatil oleh bakteri pembentuk asam
3. konversi dari asam volatil menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{CH}_4$  oleh bakteri metana , dan
4. transfer hasil reaksi yang terlarut dari fasa cairan ke gas.

Langkah ketiga sering dianggap sebagai pembatas rate, karena pengurangan waktu retensi rata-rata mikrobial akan menaikkan konsentrasi asam volatil. Menurut teori, penambahan konsentrasi ini terjadi karena metabolisme yang lambat dan menyebabkan rate reproduksi bakteri metanogenesis yang lambat. Bakteri ini terbangun secara besar-besaran dari digester apabila waktu tinggal solid 2 hari atau kurang. Kejadian ini berhubungan dengan kemungkinan ketiga dan keempat atau konversi biological dan fasa transfer sebagai langkah pembatas rate.

## 2.5. KINETIKA PROSES

### 2.5.1. Sistem Suspended Growth

Lawrence dan McCarty mempelajari tentang perubahan asam lemak volatile, asetat, propionat dan butirrat, menjadi methana dan karbondioksida. Mereka memikirkan karena langkah ini menjadi pembatas rate dalam proses anaerobik, yang berarti akan menggambarkan kinetika seluruh proses.

Rate pertumbuhan mikroorganisme murni dalam aliran kontinue dengan sistem teraduk sempurna dengan pengolahan anaerobik yang dapat digambarkan dengan :

$$\frac{dX}{dt} = a\left(\frac{dF}{dt}\right) - bX \quad (1)$$

dimana,

$dX/dt$  = rate pertumbuhan mikroorganisme murni per unit volume

$dF/dt$  = rate penggunaan buangan per unit volume digester (massa/volume waktu)

$X$  = konsentrasi mikroorganisme (massa/volume)

$a$  = koefisien yield pertumbuhan ( $\text{waktu}^{-1}$ )

$b$  = koefisien decay mikroorganisme ( $\text{waktu}^{-1}$ )

Rate penggunaan substrat ( $dF/dt$ ) berhubungan dengan konsentrasi substrat oleh persamaan Michaelis-Menten :

$$\frac{dF}{dt} = \frac{k X S}{K_s + S} \quad (2)$$

dimana ,

$S$  = konsentrasi substrat dalam reaktor (massa/volume)

$k$  = rate penggunaan buangan maksimum per unit berat mikroorganisme yang terjadi pada buangan konsentrasi tinggi ( $\text{waktu}^{-1}$ )

$K_s$  = koefisien setengah kecepatan, sama dengan konsentrasi

air buangan ketika  $dF/dt$  = satu setengah kali rate maksimum,  $k$  (massa/volume)

Dari persamaan 1 dan 2 :

$$\left( \frac{dX/dt}{X} \right) = \frac{a k S}{K_s + S} - b \quad (3)$$

Jumlah  $(dX/dt)/X$  sama dengan rate pertumbuhan murni per unit berat mikroorganisme per unit waktu dan direncanakan sebagai rate pertumbuhan specific murni ( $\mu$ ).

Untuk mencapai kondisi steady, mikroorganisme harus dibuang dari sistem pada rate yang sama dengan produksinya. Oleh sebab itu, rate pertumbuhan specific murni tiap hari  $(\Delta S/\Delta T/M)$  merupakan kebalikan dari waktu tinggal biological solid, SRT :

$$SRT = \frac{X}{(\Delta X/\Delta T)_T} \quad (4)$$

dimana ,

$X$  = berat total zat padat mikrobial aktif dalam sistem (massa)  
 $(\Delta X/\Delta T)_T$  = jumlah total zat padat mikrobial aktif yang dibuang tiap hari (massa/waktu)

SRT merupakan retensi waktu rata-rata mikroorganisme dalam sistem dan sama dengan konsep umur lumpur aktif. SRT dapat bervariasi tergantung pada waktu retensi hidrolis (HRT) jika mikroorganisme diresirkulasi ke reaktor.

Kesalahan proses karena kesalahan kinetika akan terjadi jika SRT dikurangi menjadi sebuah nilai dimana mikroorganisme dibuang dari sistem pada rate yang lebih besar daripada rate pertumbuhan spesifik. Jika konsentrasi substrat cukup tinggi dan lebih besar dari  $K_s$ , maka nilai minimum SRT ( $SRT_m$ ) untuk menjaga nilai pengurasan terhadap proses mikrobial dapat dinyatakan sebagai :

$$\frac{1}{SRT_m} = \mu_m - b \quad (5)$$

Kebalikan  $SRT_m$  adalah  $\mu_m$ , rate pertumbuhan spesifik proses mikroorganisme yang terbatas, yang mana berhubungan dengan penggandaan atau waktu pembiakan, yang digunakan untuk pembentukan karakteristik spesies bakteri, adalah sebagai berikut :

$$T_d = \frac{0,693}{\mu_m} \quad (8)$$

dimana ,

$T_d$  = waktu yang dibutuhkan untuk penggandaan massa mikrobial pada konsentrasi substrat yang terbatas (waktu)

Nilai  $SRT_m$  untuk sistem digesti anaerobik dari 2 - 10 hari. Sebagai perbandingan, nilai  $SRT_m$  untuk sistem anaerobik biasanya 0,5 hari atau kurang.

Konstanta  $a$ ,  $b$ ,  $k$  dan  $K_s$  dapat dihitung dari data percobaan. Koefisien pertumbuhan dapat ditentukan dari bentuk linear persamaan 1 :

$$\frac{1}{HRT} = aU - b \quad (7)$$

dimana,  $U = dS/dt/X$

dan bentuk linear persamaan 2 dapat digunakan untuk menghitung  $k$  dan  $K_s$  :

$$\frac{1}{U} = \frac{K_s}{k} \left( \frac{1}{S} \right) + \frac{1}{k} \quad (8)$$

Persamaan (8) sama dengan plot Lineweaver-Burke terhadap persamaan Michaelis-Mentens yang digunakan oleh ahli biokimia dalam studi kinetika enzim :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{maks}} + \frac{K_m}{V_{maks}} \frac{1}{(S)} \quad (9)$$

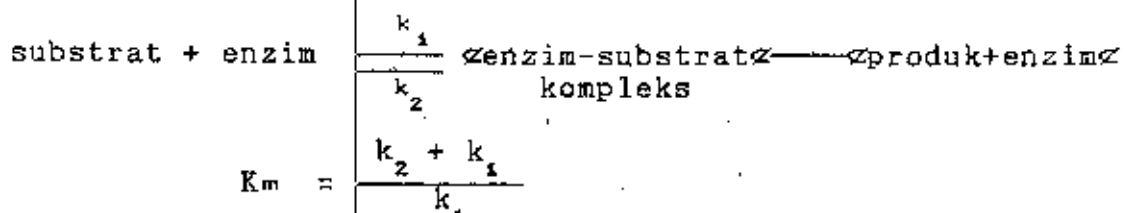
dimana ,

$V$  = ate reaksi

$V_{maks}$  = ate kecepatan maksimum etia enzim jenuh ol h substrat

$(S)$  = onsentration substrat

$K_m$  = Konstanta Michaelis-Menten; ini sama dengan konsentrasi substrat saat reaksi setengah  $V_{maks}$  dan pengukuran staili as pada saat enzim substrat kompleks



Data percobaan menegaskan untuk fermentasi methana dari asam lemak volatile, hubungan kinetika kondisi steady antara biological solid retention time atau kebalikannya, rate pertumbuhan spesifik murni, dan konsentrasi asam volatile effluent dapat digambarkan dengan model matematika :

$$\frac{1}{SRT} = u = \frac{\mu_{\max}}{K_s + S} - b \quad (10)$$

Nilai-nilai SRT<sub>m</sub> dapat digunakan sebagai referensi untuk menentukan nilai SRT pada disain dan operasi. Nilai SRT<sub>m</sub> dari 2,7 - 10 hari berhubungan dengan waktu penggandaan, T<sub>d</sub> : 1,9 - 8,9 hari, nilai yang lebih besar dibanding dengan organisme aerobik, yang T<sub>d</sub>-nya hanya 17 menit untuk *E. coli* pada 37°C dan untuk lumpur aktif, T<sub>d</sub> = 2,3 jam pada 30°C.

Tabel 2.7. Koefesien kinetika untuk penggunaan substrat dan pertumbuhan biologis (Price, E.C. & Cheremisinoff, 1981)

substrat	suhu (°C)	k* (mg/mg-hari)	K* (mg/l)	a** (mg/mg)	b (hari <sup>-1</sup> )	SRT <sub>m</sub> (hari)
Asam asetat	20	3,8	2130	0,04	0,015	7,8
Lumpur buangan kota						10
Asam asetat	25	5,0	869	0,05	0,011	4,2
Asam propionat		7,8	613	0,051	0,04	2,8
Lumpur buangan kota						7,5
Buangan susu sintesis		0,38	24	0,37	0,07	4,7
Asam asetat	30	5,1	333	0,054	0,037	4,2
Asam asetat	35	8,7	154	0,04	0,019	3,1
Asam propionat		7,7	32	0,042	0,01	3,2
Asam butirrat		8,3	5	0,047	0,027	2,7
Lumpur buangan kota						2,8
Buangan pengepakan		0,32	5,5	0,78	0,17	

\* Menunjukkan sebagai COD yang dikonversi menjadi methana mg solid biologis.

\*\* Menunjukkan mg solid biologis yang diproduksi per mg COD yang dikonversi menjadi methana

Dua faktor berpengaruh terhadap variasi k dan K. Pertama, koefesien yang bervariasi dengan suhu. Kedua, jenis mikroorganisme yang ada tergantung pada substrat dan pada beberapa kasus, juga tergantung pada suhu. Sebagai contoh, pada 35°C, bacili (*Methanobacterium soehgenis*) merupakan bakteri dominan dan sarcinae (*Sarcina methanica*) merupakan populasi minoritas. Jumlah relatif sarcinae berkurang pada



SRT kurang dari 8 hari. Pada 25°C, *sarcinae* merupakan bakteri utama. Oleh sebab itu, baik biological solids retention time dan suhu mempengaruhi komposisi populasi kultur campuran dan stabilitas sistem.

Menurut teori, variasi  $k$  karena perubahan suhu dapat menyebabkan dominasi populasi. Suhu tergantung pada koefisien setengah kecepatan,  $K_s$ , dapat digambarkan dengan persamaan :

$$\log \frac{(K_s)_2}{(K_s)_1} = 6980 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (11)$$

## 2.6. AIR BUANGAN INDUSTRI ALKOHOL

### 2.6.1. Karakteristik air buangan industri alkohol

Air buangan yang dihasilkan oleh pabrik alkohol dan spiritus Wates, Mojokerto, meliputi air bekas pendingin dan air buangan kolom destilasi (vinase).

Air bekas pendingin dalam pembuangannya tidak memerlukan pengolahan terlebih dahulu, karena berasal dari air tanah biasa (air sumur) dan tidak mengalami proses apapun selain dipakai sebagai pendingin pada tangki-tangki boiler dan tangki fermentasi.

Vinase adalah air buangan kolom destilasi yang terdiri dari gula, ragi (yeast), beberapa asam-asam dan alkohol yang ikut terbang. Gula yang terkandung didalam

vinase adalah monosakarida ,sebagian besar adalah glutosa, yaitu jenis yang tidak bisa terurai oleh proses fermentasi.

#### 2.6.2. Alternatif Pengolahan Air Buangan Yang Dilakukan Oleh PAS Wates Mojokerto

Pabrik alkohol dan spiritus Wates Mojokerto memakai pengolahan air limbah secara anaerobik karena disamping dapat mengurangi kadar polutan, juga didapat hasil samping berupa gas bio yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar pada boiler.

Berdasarkan pertimbangan dalam mengoptimalkan masing-masing tahapan proses yaitu tahap acidifikasi dan methanasi, maka dalam proses pengolahan limbah di pabrik alkohol dan spiritus Wates Mojokerto digunakan sistem reaktor 2 fasa, dimana reaktor pertama adalah reaktor dengan proses kontak tempat terjadinya proses hidrolisa dan acidifikasi, sedang reaktor kedua tempat terjadinya proses methanasi berupa up-flow reaktor.

Selain itu ada juga tangki gas washer dan tangki gas holder. Tangki gas washer dipakai sebagai tempat melarutkan gas  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  yang terkandung dalam biogas. Sedangkan tangki gas holder dipakai sebagai penampung gas methan, yang selanjutnya dapat dialirkan apabila gas methan diperlukan.

## 2.7. BIOGAS

Biogas merupakan gas yang dapat terbakar dari hasil fermentasi bahan organik yang berasal dari daun-daunan, kotoran hewan/manusia, dan lain-lain limbah organik yang berasal dari buangan industri oleh bakteri anaerob. Gas-gas yang terkandung dalam biogas terdiri dari metan (60-70%), karbondioksida plus hidrogen sulfid (40-30%), dan beberapa gas lain dalam jumlah yang sangat kecil. Metan murni mempunyai sifat tidak berwarna, tidak berasa dan tidak berbau, akan tetapi bila terdapat sejumlah hidrogen sulfid, akan tercium bau seperti telur busuk. Apabila gas metan dibakar, maka akan terjadi nyala biru yang mengeluarkan energi panas yang cukup besar. Satu meter kubik biogas dapat menghasilkan energi panas sebanyak 5200-5900 kcal (1 kcal merupakan enersi panas yang dipakai untuk menaikkan suhu  $1^{\circ}\text{C}$  dari air sebanyak 1 kg). Enersi dari  $1\text{ m}^3$  biogas setara dengan enersi yang dipakai untuk mendidihkan air dari  $20^{\circ}\text{C}$  atau untuk penerangan yang setara dengan 60-100 watt selama 5-8 jam.

Keuntungan dari pemanfaatan biogas adalah makin meningkatnya standart hidup masyarakat, makin tersedianya kesempatan kerja dibidang pembuatan biogas, tersedianya pupuk alami dari hasil stabilisasi bahan organik yang cukup mempunyai kadar unsur hara yang tinggi (kadar amonia-nitrogen meningkat 10% selama masa fermentasi), dan

dapat terpecahkannya masalah energi yang semakin sulit dan langka.

Mempunyai bahan organik saja tidak cukup untuk memproduksi biogas. Mikroorganisme yang berperan didalam proses pengfermentasi anaerobik hanya akan tumbuh bila kondisi lingkungan tumbuhnya sesuai. Untuk memproduksi biogas diperlukan persyaratan sebagai berikut :

1. Tangki pengfermentasi harus kedap udara dan kedap air. Oksigen merupakan racun bagi bakteri anaerob, sementara air limbah yang keluar dari digester masih banyak mengandung kuman dan mencemari lingkungan.

2. Produksi biogas tidak akan optimal dan efisien bila material untuk fermentasi terlalu encer atau terlalu terkonsentrasi. Apabila kurang air, maka kerja mikroorganisme akan terganggu sehingga produksi gas menurun. Terlalu banyak air akan menyebabkan tangki pengfermentasi tidak terlalu berfungsi. Perbandingan air dan padatan/lumpur kurang lebih 1,0. Misalnya, bila limbah/lumpur yang akan diolah adalah 100 kg, maka diperlukan 100 kg air.

Temperatur sangat menentukan dalam sistem operasi pengfermentasi secara anaerobik. Bakteri pembentuk asam mempunyai suhu optimum  $30^{\circ}\text{C}$ , sedangkan bakteri mesophilic methanogenic berkembang dengan baik pada suhu  $35-37^{\circ}\text{C}$ .

Tingkat pH normal hingga ke kondisi sedikit basa sangat diharapkan dalam proses pengeraman anaerobik ini. Akibat adanya fermentasi bahan organik menjadi asam lemak volatil, maka pH lumpur organik menjadi asam, sehingga perlu penambahan basa/kapur. Pada kenyataannya pH yang diperlukan pada proses pembentukan asam adalah 5,3 - 6,3, sedangkan pada proses pembentukan metan dikehendaki pH antara 6,8 - 7,2. Pada pH 7,0 proses pembentukan asam terganggu.

5. Nutrien berupa nitrogen sangat berguna untuk proses pertumbuhan sel bakteri, sedangkan bahan organik yang kurang mengandung nitrogen seperti selulosa sangat berguna untuk pembentukan gas bio. Dengan demikian campuran dari kedua macam limbah organik ini akan meningkatkan produksi gas bio.

6. Kecepatan pengadukan tidak terlalu cepat sehingga dapat memisahkan organisme yang bersimbiose pada saat proses pembentukan metan berlangsung. Pada proses hidrolisa dan pembentukan asam diperlukan pengadukan yang cukup intensif agar terjadi pencampuran dan pelarutan substrat secara merata.

7. Kadar hidrogen sangat bervariasi dan menentukan jenis bakteri yang berperan, meskipun aktivitas metabolismenya tidak terganggu oleh adanya tekanan parsial hidrogen yang tinggi. Namun demikian, bakteri acetogenik hanya berkembang pada tekanan parsial hidrogen yang rendah. Sementara itu bakteri methan memerlukan hidrogen sebagai donor elektron, namun juga sensitif terhadap kadar hidrogen yang terlalu tinggi.

## BAB III

### METODOLOGI PENELITIAN

Penyusunan metodologi penelitian dimaksudkan untuk mengetahui segala sesuatu yang berhubungan dengan pelaksanaan penelitian tugas akhir.

Tujuannya antara lain adalah untuk :

1. memudahkan pelaksanaan tahapan penelitian
2. mendapatkan gambaran mengenai tahapan penelitian yang sistematis untuk pelaksanaan penelitian dan penulisan laporan akhir.
3. memperkecil tingkat kesalahan dalam pelaksanaan penelitian
4. mengevaluasi segala sesuatu yang terjadi dalam pelaksanaan penelitian

Metodologi Penelitian ini meliputi :

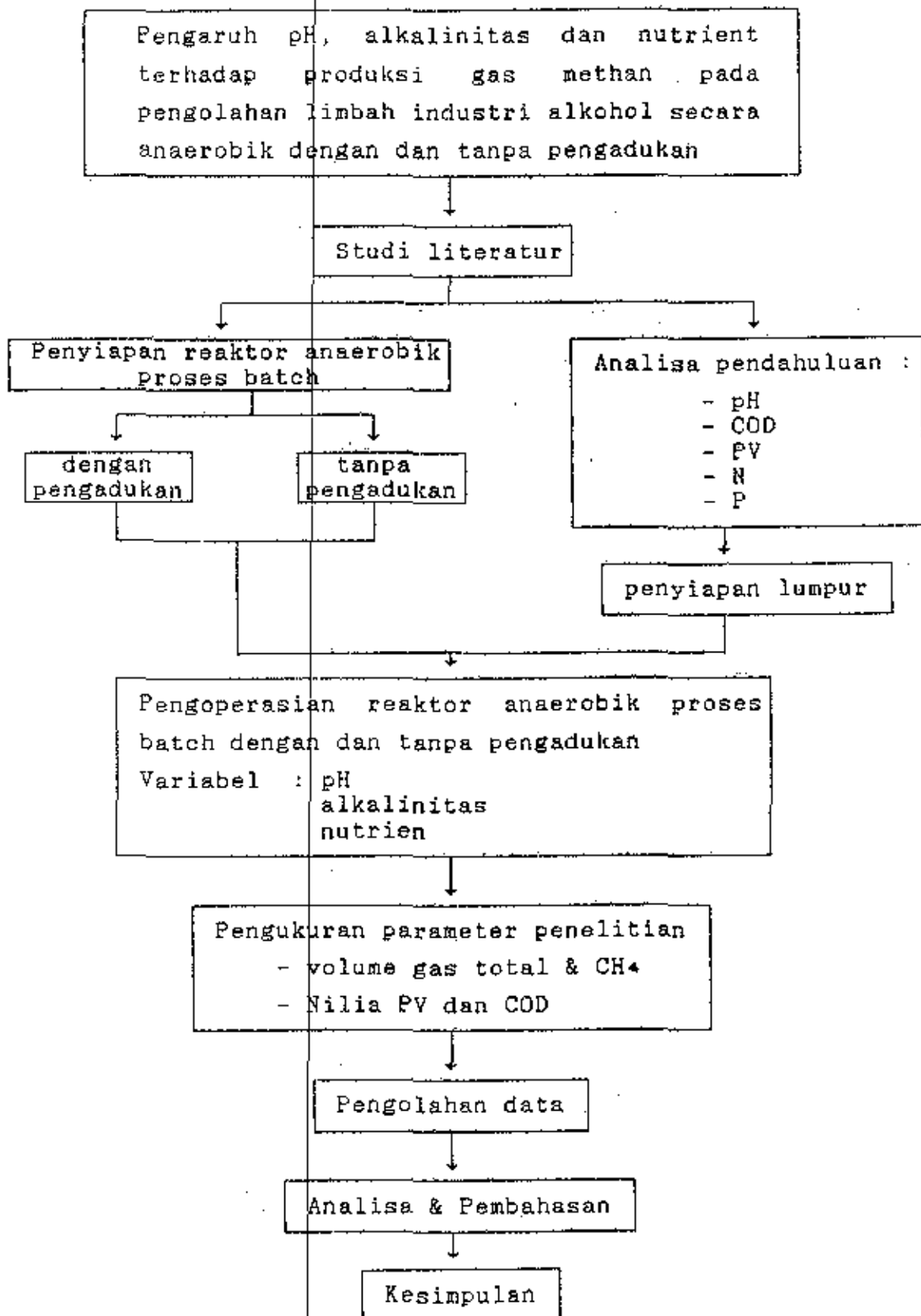
- Kerangka penelitian, yang membahas mengenai dasar
  - dasar pemikiran untuk mencapai tujuan penelitian.
- Tahapan penelitian, yang membahas mengenai hal-hal yang dilaksanakan pada saat penelitian.

### 3.1. KERANGKA PENELITIAN

Untuk mengetahui dasar pemikiran pada penelitian yang akan dilakukan, dibuat suatu kerangka penelitian.

Penelitian ini didahului dengan analisa awal terhadap parameter-parameter tertentu, yang hasil selanjutnya akan dipakai sebagai acuan untuk menentukan variabel yang dipakai pada penelitian ini. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada gambar 3.1.





Gambar 3.1. Kerangka Penelitian

### 3.2. TAHAPAN PENELITIAN

#### 3.2.1. Model Pengolahan Air Buangan

Model pengolahan air buangan yang akan digunakan dalam penelitian ini memakai sistem batch proses dalam skala laboratorium, yang dibedakan dengan :

- 1 set reaktor yang dilengkapi dengan pengaduk
- 1 set reaktor tanpa pengaduk

##### 3.2.1.1. Reaktor anaerobik dengan pengadukan

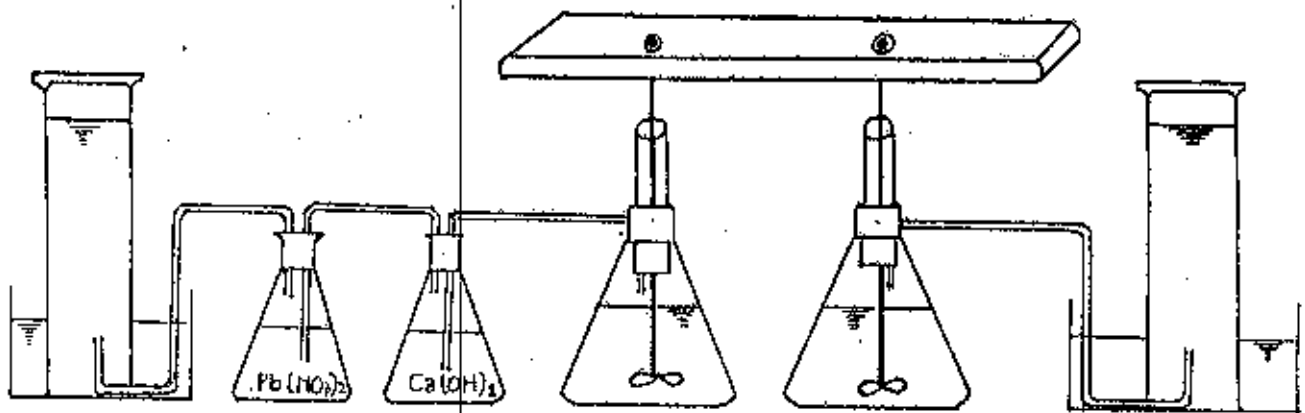
Terdiri dari :

- 2 buah erlenmeyer 1000 ml
- 2 buah erlenmeyer 500 ml
- 2 gelas ukur 1000 ml
- 2 ember plastik
- selang plastik
- jar test dengan pengaduk khusus

Prinsip yang dipakai dalam pengoperasian reaktor ini adalah memasukkan sampel air limbah dan lumpur untuk seeding kedalam erlenmeyer 1000 ml sebagai reaktor anaerobik, kemudian melakukan pengadukan. Untuk satu kali run dengan satu variabel, dibutuhkan dua reaktor anaerobik, hal ini dimaksudkan untuk membandingkan hasil biogas total dan gas  $CH_4$ . Satu reaktor dihubungkan dengan selang ke gelas ukur yang diisi air untuk melihat hasil gas total. Sedangkan

reaktor yang lain, gas yang dihasilkan dialirkan dulu ke erlenmeyer yang berisi larutan  $\text{Ca(OH)}_2$  dan  $\text{Pb(NO}_3)_2$ , dengan tujuan untuk mengikat gas  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{S}$  yang mungkin terkandung dalam gas total, sehingga gas yang diukur selanjutnya diharap berupa gas metana ( $\text{CH}_4$ ). Running dihentikan apabila jumlah gas yang dihasilkan sudah mengalami penurunan. Waktu detensi ditetapkan tepat pada saat gas mulai menurun produksinya dan suhu harus dijaga selalu diatas  $35^\circ\text{C}$  dengan menambahkan lampu disekitar reaktor.

Untuk lebih jelasnya setting alat dapat dilihat pada gambar 3.2. :



Gambar 3.2. Setting reaktor anaerobik dengan pengadukan

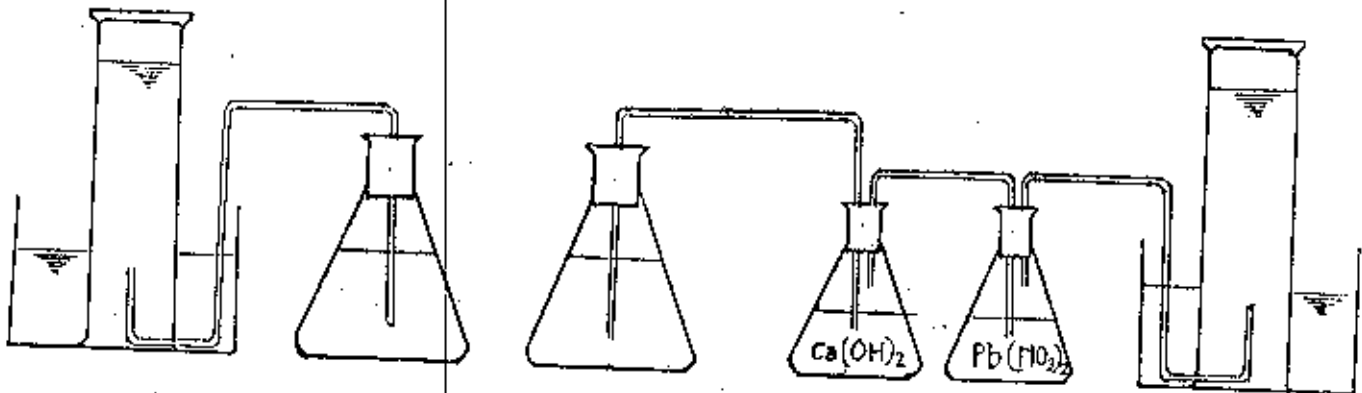
(a) pengukuran gas total

(b) pengukuran gas  $\text{CH}_4$

### 3.2.1.2. Reaktor anaerobik tanpa pengadukan

Peralatan yang dipakai untuk run ini sama dengan reaktor sebelumnya hanya tanpa pengadukan (jar-test). Prinsip dalam mengoperasikannyapun sama.

Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada gambar 3.3. :



Gambar 3.3. Setting reaktor anaerobik tanpa pengadukan

### 3.2.2. Penyiapan Lumpur

Untuk keperluan proses dalam pengolahan, diperlukan lumpur sebagai sumber mikroorganisme. Untuk penelitian ini lumpur yang digunakan adalah lumpur hasil endapan di Methan Bio Reaktor, Pabrik Alkohol & Spiritus, Wates, Mojokerto. Lumpur ini dipilih karena kondisinya sudah teraklimatisasi dengan limbah industri alkohol dari pabrik tersebut.

### 3.2.3. Penyiapan Larutan Sampel

Sampel yang dipakai pada penelitian ini berasal dari buangan kolom destilasi (vinase) pada Pabrik Alkohol Spiritus, Wates, Mojokerto. Sampel yang akan dipakai kemudian mengalami penyesuaian sesuai dengan variabel yang dikehendaki.

Penyiapan larutan sampel meliputi penaikan pH, penambahan unsur-unsur alkalinity dan penambahan nutrien. Sampel awal mempunyai pH sekitar 3,1 - 3,2, kemudian dinaikkan sampai pH tertentu dengan menambahkan NaOH. Sedangkan untuk unsur alkalinity yang akan dipakai adalah  $\text{CaCO}_3$ . Penambahan nutrien dilakukan dengan menambahkan senyawa  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  atau urea untuk unsur N dan senyawa  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  untuk unsur P.

Selain dilakukan penyesuaian terhadap sampel awal, dilakukan pula penelitian dengan kondisi sampel yang sesuai dengan keadaan sebenarnya (existing).

### 3.2.4. Kondisi Pengoperasian

Dalam pengoperasian model reaktor anaerobik sistem batch untuk penelitian ini, perlu dilakukan pengaturan terhadap beberapa parameter untuk mendapatkan kondisi operasional yang diharapkan.

Adapun parameter yang dilakukan pengaturan yaitu : pH limbah, alkalinitas, perbandingan nutrien dan pengadukan.

#### 3.2.4.1. pH awal

Pada penelitian ini, dipakai 2 variasi pH yaitu pH 6,5 dan pH 7,0, sedangkan pH awal sampel berkisar antara 3,1 - 3,2. Untuk menaikkan pH digunakan larutan NaOH 1 N.

Variasi pH yang dipakai didasarkan pada range pH optimum untuk proses anaerobik. Selanjutnya akan dilihat pada pH berapa akan memberikan hasil yang lebih baik.

#### 3.2.4.2. Alkalinitas

Pada proses anaerobik, adanya unsur-unsur alkalinitas mutlak diperlukan seperti telah diuraikan pada Bab II (Tinjauan Pustaka).

Menurut Verstraete, kandungan senyawa alkalinitas itu harus berada pada range 25 - 100 meq/l  $\text{HCO}_3^-$ . Untuk penelitian ini penambahan senyawa alkalinitas ditetapkan sebesar 25 meq/l  $\text{HCO}_3^-$ , yang setara dengan 1250 mg/l  $\text{CaCO}_3$ .

#### 3.2.4.3. Perbandingan Nutrien

Penambahan unsur-unsur nutrien atau pembebanan dilakukan dengan menambahkan senyawa urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) untuk penambahan unsur N dan senyawa  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  untuk penambahan unsur P. Sedangkan unsur C dihitung dari kandungan COD. Perhitungan lengkap untuk pembebanan ini bisa dilihat pada lampiran.

#### 3.2.4.4. Ada atau tidaknya pengadukan

Penelitian ini secara garis besar dibagi dalam 2 kelompok besar, yaitu satu set reaktor anaerobik dengan pengadukan dan satu set reaktor anaerobik yang lain tanpa pengadukan. Untuk masing-masing setting alat mengalami variasi parameter seperti yang dikehendaki untuk kondisi pengoperasian. Setting alatnya dapat dilihat pada sub bab 3.2.1. dan gambar 3.2. serta gambar 3.3.

#### 3.2.5. Parameter Yang Dianalisa

##### 3.2.5.1. Volume Gas

Volume gas yang dihasilkan pada percobaan ini dapat dilihat secara visual dari penurunan muka air pada gelas ukur.

Untuk satu kali run dengan satu jenis variabel, hasil gas dilihat dari 2 gelas ukur. Yaitu gas total dan gas  $\text{CH}_4$  (methan). Hal ini untuk membandingkan prosentase gas methan yang dihasilkan dari total gas yang terbentuk. Secara

teoritis, metode yang dipakai untuk penangkapan gas dapat dipakai untuk membandingkan hal tersebut.

Gas yang diproduksi dapat dikonversikan kedalam nilai COD, sehingga diharapkan dapat diketahui penurunan COD yang dihasilkan dalam proses tersebut.

#### 3.2.5.2. pH

Pengukuran pH pada setiap akhir run hanya dimaksudkan sebagai data pelengkap yang menunjang pembahasan.

#### 3.2.5.3. Permanganat Value (PV)

Untuk mengetahui penurunan beban organik dilakukan dengan pengukuran PV, dimana nilai yang didapat selanjutnya dikonversikan ke nilai COD. Perbandingan nilai PV dan COD sudah didapat dari percobaan-percobaan sebelumnya.



# BAB IV

## HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

### 4.1. DATA-DATA HASIL PENELITIAN

Tabel 4.1. Data hasil pengamatan produksi gas pada reaktor *dengan* pengadukan (  $\mu$  d = 3 hari )

Perlakuan terhadap Sampel			Produksi Gas (ml)	
C : N : P	alkalinitas	pH	Gas total	Gas CH <sub>4</sub>
existing (100:0,053:0,0125)	tanpa ditambah CaCO <sub>3</sub>	6,5	1100	180
		7,0	800	170
	ditambah CaCO <sub>3</sub>	6,5	450	40
100 : 1,25 : 0,25	tanpa ditambah CaCO <sub>3</sub>	6,5	1250	175
		7,0	980	120
	ditambah CaCO <sub>3</sub>	6,5	1210	5
100 : 5 : 1	tanpa ditambah CaCO <sub>3</sub>	6,5	1600	276
		7,0	1200	110
	ditambah CaCO <sub>3</sub>	6,5	1310	110

Tabel 4.2. Data hasil analisa terhadap penurunan beban organik pada reaktor dengan pengadukan (td = 3 hari)

Perbandingan Nutrient	Alkalinitas		pH		PV(mg/lt)		COD(mg/l)	
			inf	eff	inf	eff	inf	eff
existing 100:0,053:0,0125	tanpa ditambah CaCO <sub>3</sub>		6,5	2,6	64970	58644	90210	81450
			7,0	3,1		59688		82900
	ditambah CaCO <sub>3</sub>		6,5	5,6		61884		85950
100 : 1,25 : 0,2	tanpa ditambah CaCO <sub>3</sub>		6,5	2,9	64825	58140	90174	80750
			7,0	3,2		59832		83100
	ditambah CaCO <sub>3</sub>		6,5	6,1		58392		81100
100 : 5 : 1	tanpa ditambah CaCO <sub>3</sub>		6,5	3,6	65100	55885	90220	77340
			7,0	3,7		57599		78998
	ditambah CaCO <sub>3</sub>		6,5	6,2		56405		7834

Tabel 4.3. Data hasil pengamatan produksi gas pada reaktor *tanpa* pengadukan (  $t_d = 3$  hari)

Perlakuan terhadap Sampel			Produksi Gas (ml)	
C : N : P	alkalinitas	pH	Gas total	Gas CH <sub>4</sub>
existing (100:0,053:0,0125)	tanpa ditambah CaCO <sub>3</sub>	6,5	620	30
		7,0	520	15
	ditambah CaCO <sub>3</sub>	6,5	300	5
100 : 1,25 : 0,25	tanpa ditambah CaCO <sub>3</sub>	6,5	800	35
		7,0	620	20
	ditambah CaCO <sub>3</sub>	6,5	750	10
100 : 5 : 1	tanpa ditambah CaCO <sub>3</sub>	6,5	1200	15
		7,0	1000	10
	ditambah CaCO <sub>3</sub>	6,5	750	7

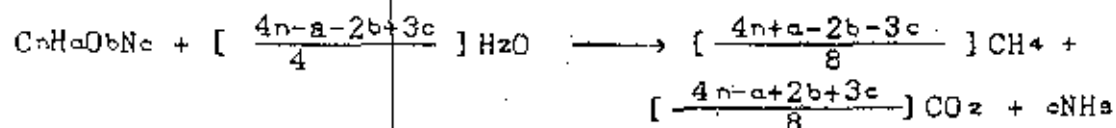
Tabel 4.4. Data hasil analisa terhadap penurunan beban organik pada reaktor tanpa pengadukan (td = 3 hari)

Perbandingan Nutrient	Alkalinitas		pH		PV(mg/lt)		COD(mg/l)	
			inf	eff	inf	eff	inf	eff
existing 100:0,053:0,0125	tanpa ditambah CaCO <sub>3</sub>		6,5	2,5	64970	61128	90210	84900
			7,0	3,2		62208		86400
	ditambah CaCO <sub>3</sub>		6,5	5,9		62928		87400
100 : 1,25 : 0,2	tanpa ditambah CaCO <sub>3</sub>		6,5	3,0	64825	60900	90174	84583
			7,0	3,4		61877		85940
	ditambah CaCO <sub>3</sub>		6,5	6,2		62045		86174
100 : 5 : 1	tanpa ditambah CaCO <sub>3</sub>		6,5	3,5	85100	59198	90220	82220
			7,0	3,8		61272		85100
	ditambah CaCO <sub>3</sub>		6,5	6,3		61992		86100

#### 4.2. ANALISA DATA & PERHITUNGAN SECARA TEORITIS

Dari data-data hasil penelitian tentang penurunan beban organik seperti terlihat pada tabel 4.2 dan 4.4, secara teoritis dapat dihitung volume gas yang dihasilkan selama proses berlangsung.

Perhitungan tersebut didasarkan pada removal COD yang terjadi, yang secara stoichiometris mengikuti formula Buswell, sebagai berikut :



Karena rumus molekul yang spesifik dari vinase belum diketahui, maka untuk menghitung produksi gas secara teoritis kita mengikuti degradasi molekul glukosa secara anaerobik.

Seperti telah diketahui pada proses penguraian bahan organik secara anaerobik, 1 mol (22,4 l)  $CH_4$  yang terbentuk setara dengan degradasi 84 gram COD. Sehingga untuk tiap 1 gram COD setara dengan 0,350 l  $CH_4$  atau 0,5 liter biogas. Perhitungan secara stoichiometri terhadap biogas yang dihasilkan dengan berbagai variasi parameter berdasarkan penurunan beban organik dapat dilihat pada tabel berikut :

Tabel 4.5. Produksi biogas secara teoritis yang dapat dihasilkan berdasarkan penurunan beban organik pada proses anaerobik (reaktor dengan pengadukan)

Perlakuan terhadap Sampel		Penurunan beban organik			Volume Biogas (ml)
C : N : P	alkalinitas	pH	dalam %	dalam mg/lt	
existing 100:0,053 :0,0125	tanpa ditambah $\text{CaCO}_3$	6,5	10,00	8760	4380
		7,0	8,10	7310	3655
	ditambah $\text{CaCO}_3$	6,5	4,72	4280	2130
100:1,25 :0,25	tanpa ditambah $\text{CaCO}_3$	6,5	10,45	9424	4712
		7,0	7,84	7074	3537
	ditambah $\text{CaCO}_3$	6,5	10,06	9074	4537
100:5:1	tanpa ditambah $\text{CaCO}_3$	6,5	14,28	12880	6440
		7,0	11,33	10222	5111
	ditambah $\text{CaCO}_3$	6,5	13,17	11680	5940

Tabel 4.6. Produksi biogas secara teoritis yang dapat dihasilkan berdasarkan penurunan beban organik pada proses anaerobik (reaktor tanpa pengadukan)

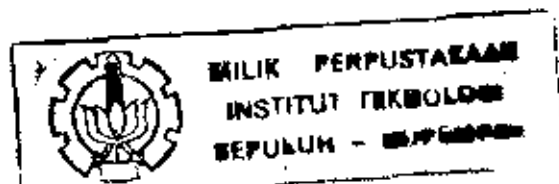
Perlakuan terhadap Sampel			Penurunan beban organik		Volume Biogas (ml)
C : N : P	alkalinitas	pH	dalam %	dalam mg/lt	
existing 100:0,053 :0,0125	tanpa ditambah $\text{CaCO}_3$	6,5	5,89	5310	2655
		7,0	4,22	3810	1905
	ditambah $\text{CaCO}_3$	6,5	3,11	2810	1405
100:1,25 :0,25	tanpa ditambah $\text{CaCO}_3$	6,5	6,20	5591	2795,5
		7,0	4,70	4234	2117
	ditambah $\text{CaCO}_3$	6,5	4,44	4000	2000
100:5:1	tanpa ditambah $\text{CaCO}_3$	6,5	8,87	8000	4000
		7,0	5,68	5120	2560
	ditambah $\text{CaCO}_3$	6,5	4,57	4120	2060

#### 4.3. PENGARUH NILAI pH, ALKALINITAS DAN NUTRIEN TERHADAP PRODUKSI GAS METHAN PADA PENGOLAHAN LIMBAH SECARA ANAEROBIK DENGAN DAN TANPA PENGADUKAN

##### 4.3.1. Pengaruh pH Terhadap Produksi Gas

Telah diketahui bahwa pH merupakan faktor yang sangat berpengaruh bagi keseluruhan proses anaerobik. Proses anaerobik sendiri melibatkan dua kelompok besar bakteri, yaitu bakteri hidrolisa-fermentasi dan bakteri methanogenik. Untuk bakteri hidrolisa fermentasi dapat aktif pada kondisi  $pH > 4,5$ , sedangkan bagi bakteri pembentuk methan mempunyai range pH optimal 6,8 - 7,6 (Verstraete, 1991).

Dari kenyataan tersebut pada penelitian ini variasi pH dipilih pada range yang memungkinkan kedua kelompok bakteri anaerobik tersebut dapat beraktifitas optimal. Dari beberapa literatur dan hasil penelitian yang telah dilakukan sebelumnya, penulis menetapkan bahwa pH influent bagi proses anaerobik secara batch ini adalah 6,5 dan 7,0. Pemilihan ini didasarkan pada kondisi pengoperasian, yaitu memakai single stage reaktor dengan sistem batch proses. Sehingga tidak mungkin dioperasikan pada pH yang terlalu asam, karena akan semakin menurunkan pH reaktor sesudah proses asidifikasi. Dan juga sebaliknya tidak dikondisikan pada pH yang terlalu basa, karena proses hidrolisa-fermentasi akan dipersulit.





Pada gambar 4.1.1 , 4.1.2 , 4.2.1 , 4.2.2 , 4.3.1 dan 4.3.2. dapat dilihat pengaruh pH pada berbagai variasi nutrisi terhadap produksi gas dengan reaktor yang memakai pengadukan (completely mixed reactor). Sedangkan pada gambar 4.4.1 , 4.4.2 , 4.5.1 , 4.5.2 , 4.6.1 dan 4.6.2 menunjukkan pengaruh pH terhadap produksi gas pada reaktor *tanpa* pengadukan.

#### 4.3.3.1. Reaktor dengan pengadukan

Dari variasi pH yang dipakai pada penelitian ini yaitu pH 6,5 dan 7,0 , terlihat bahwa untuk berbagai variasi nutrisi menampilkan hasil yang cenderung sama yaitu pada pH 6,5 gas yang diproduksi lebih besar daripada gas yang diproduksi pada pH 7,0.

Hal ini menunjukkan bahwa pada pH 6,5 fase acetogenik lebih terjamin aktifitasnya. Seperti yang telah diuraikan pada tinjauan pustaka, bahwa pada fase hidrolisis-fermentasi terjadi pemecahan bahan organik bermolekul tinggi menjadi asam lemak rantai pendek (seperti asam asetat, asam butirat) dan alkohol. Produk metabolis tahap pertama dari dekomposisi ini membentuk media asam. Asam-asam organik yang terbentuk ini merupakan produk antara (intermediate) yang beberapa diantaranya dapat diubah oleh bakteri methan menjadi gas methan dan CO<sub>2</sub> pada dekomposisi tahap kedua.

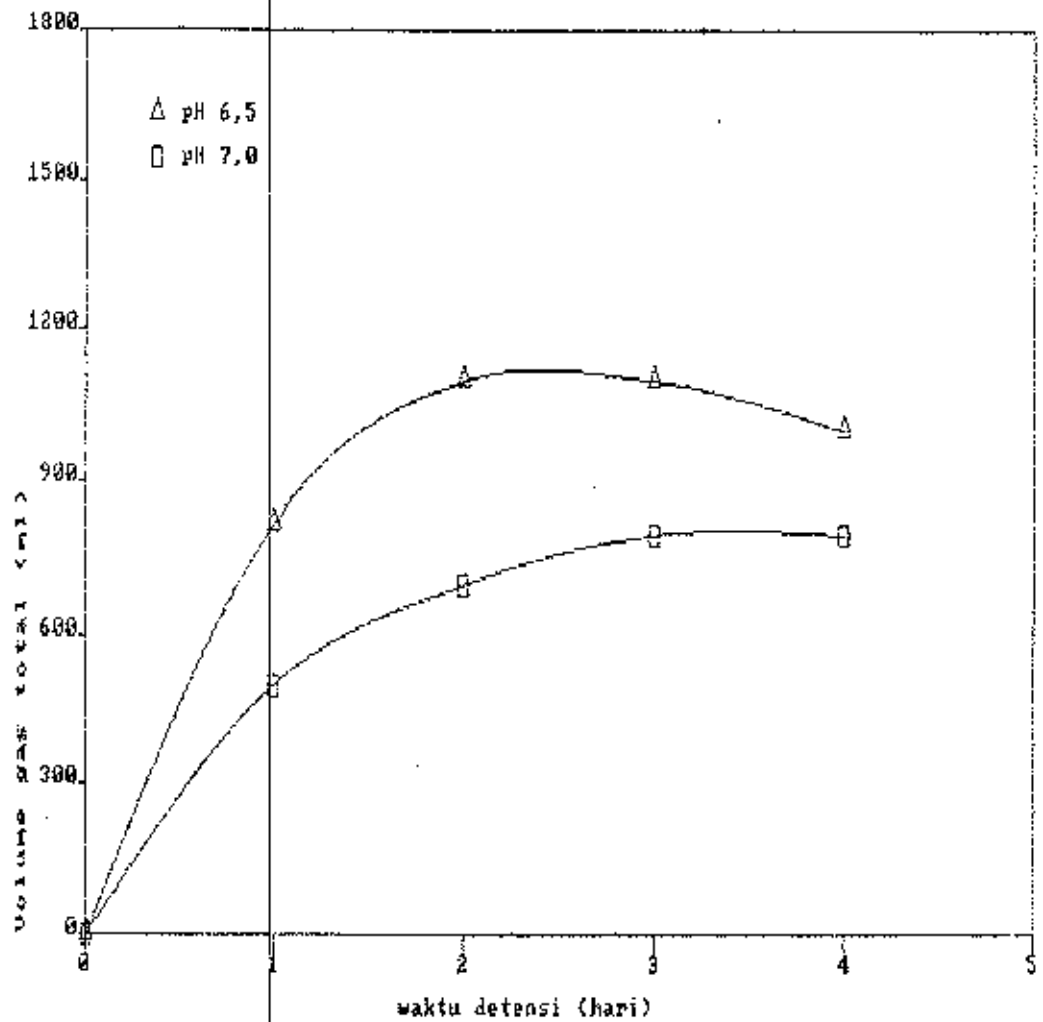
Dalam fasa acetogenik, asam-asam organik dan alkohol harus diubah menjadi asam asetat, karena asetat merupakan intermediate yang terpenting. Fasa pembentukan asetat ini menjadi sedemikian penting karena kuantitas produksi gas hasil dekomposisi anaerobik ditentukan oleh konsentrasi dan kemudahan menjadi metan dari substrat.

Oleh karena itu pengoperasian pada pH 6,5 memberikan hasil gas yang lebih baik daripada sampel dengan pH awal 7,0, karena kondisi pH yang dibutuhkan untuk pembentukan asetat adalah 5,0 - 6,0 (Verstraete, 1991). Sedangkan pada pH yang mendekati netral (7,0) akan memperbanyak asam propionat ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), yang merupakan intermediate yang jelek, bahkan pada konsentrasi  $> 1 \text{ g/l}$  dapat menghentikan aktifitas bakteri.

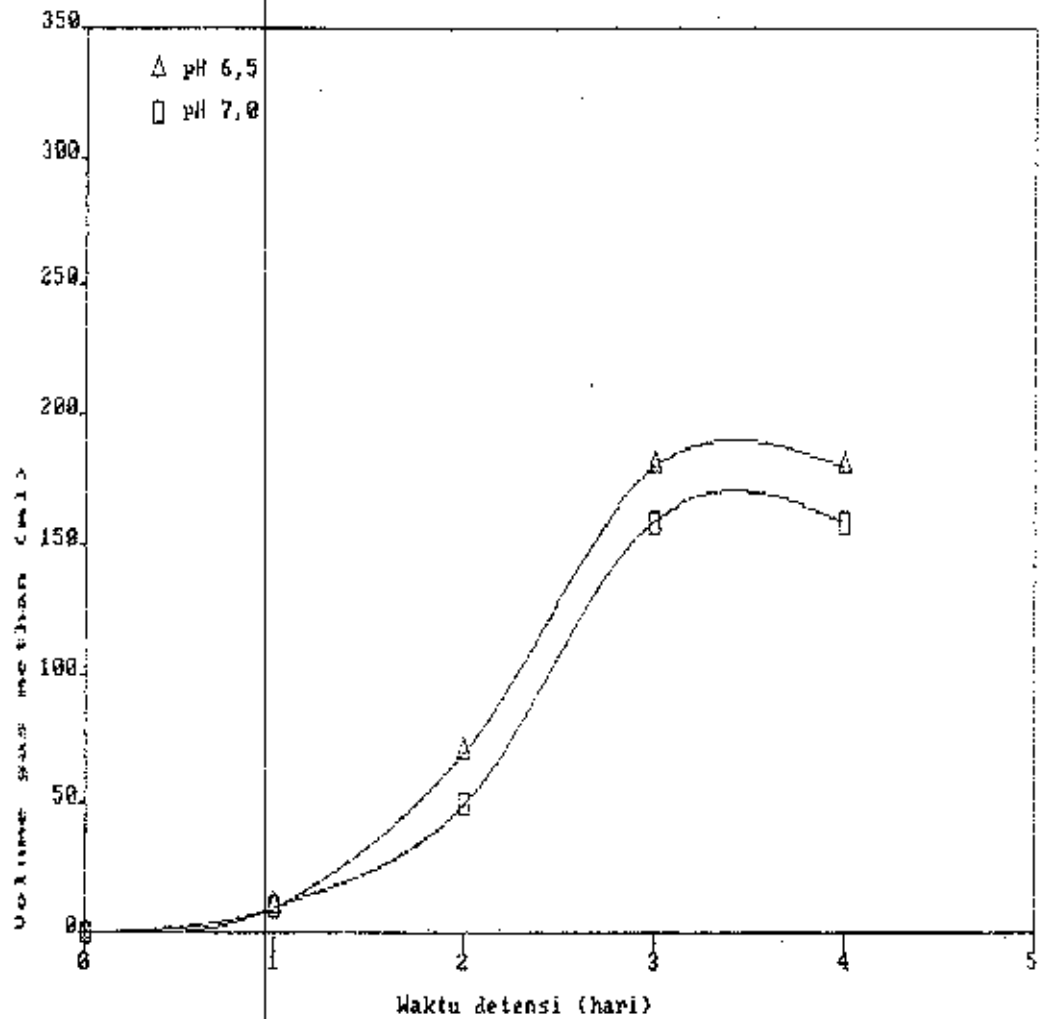
Hal yang sama -yaitu pH 6,5 memberikan produksi gas yang lebih besar daripada pH 7,0 untuk berbagai konsentrasi nutrien- juga terjadi untuk gas metan, yang dapat dilihat pada gambar 4.1.2, 4.2.2 dan 4.3.2.

Bila kita tinjau lebih khusus lagi yaitu pada pH 6,5 untuk semua konsentrasi nutrien, akan terlihat bahwa produksi gas total maupun gas metan paling besar adalah pada komposisi C:N:P = 100:5:1. Hal ini dapat dimengerti karena penambahan nutrien sangat mempengaruhi pertumbuhan

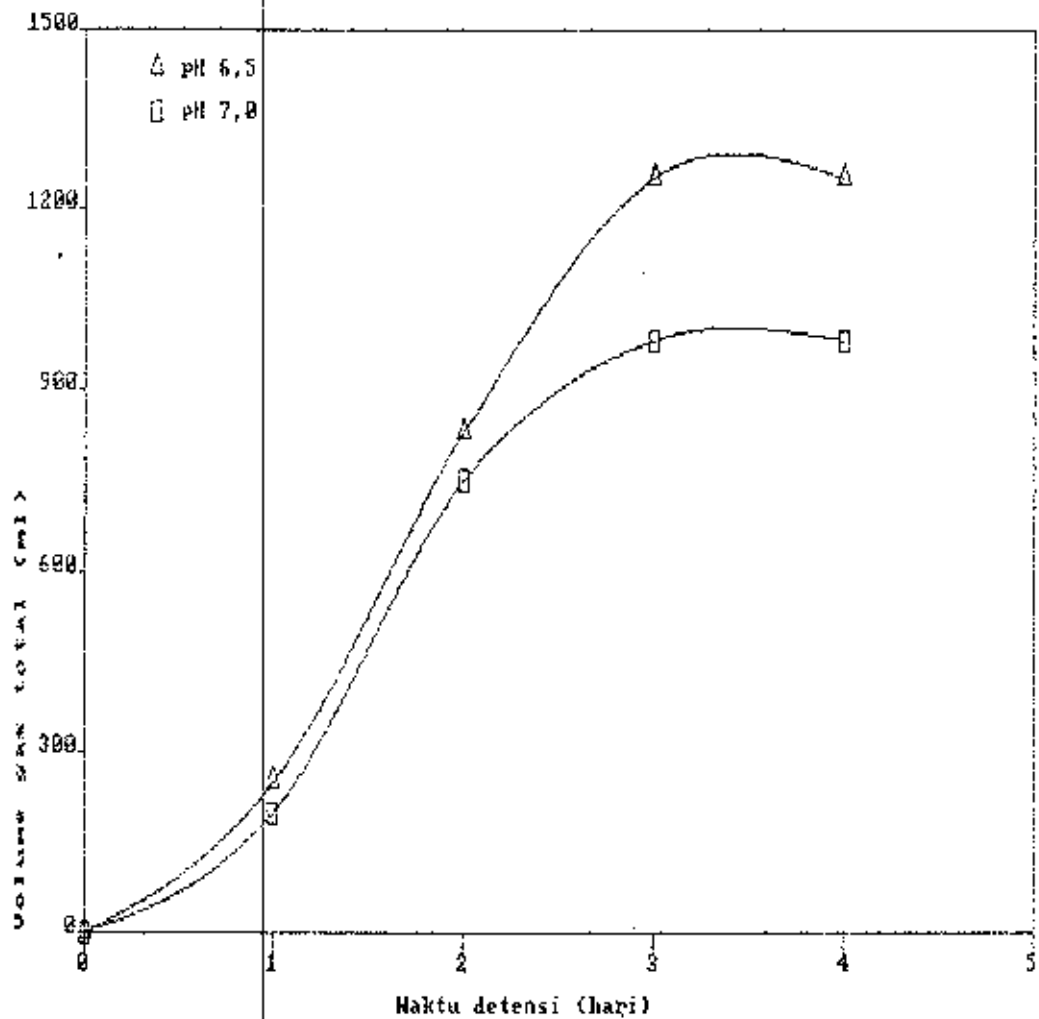
sel mikroba. Tetapi sebenarnya, perbandingan tersebut bukan yang optimal, karena kebutuhan unsur nitrogen dan phosphor untuk komposisi 100:5:1 dibanding dengan komposisi 100:1,25:0,25 berbeda sekitar 75% lebih besar, sedangkan gas yang dihasilkan hanya berselisih 21,9% atau sekitar 0,350 l.



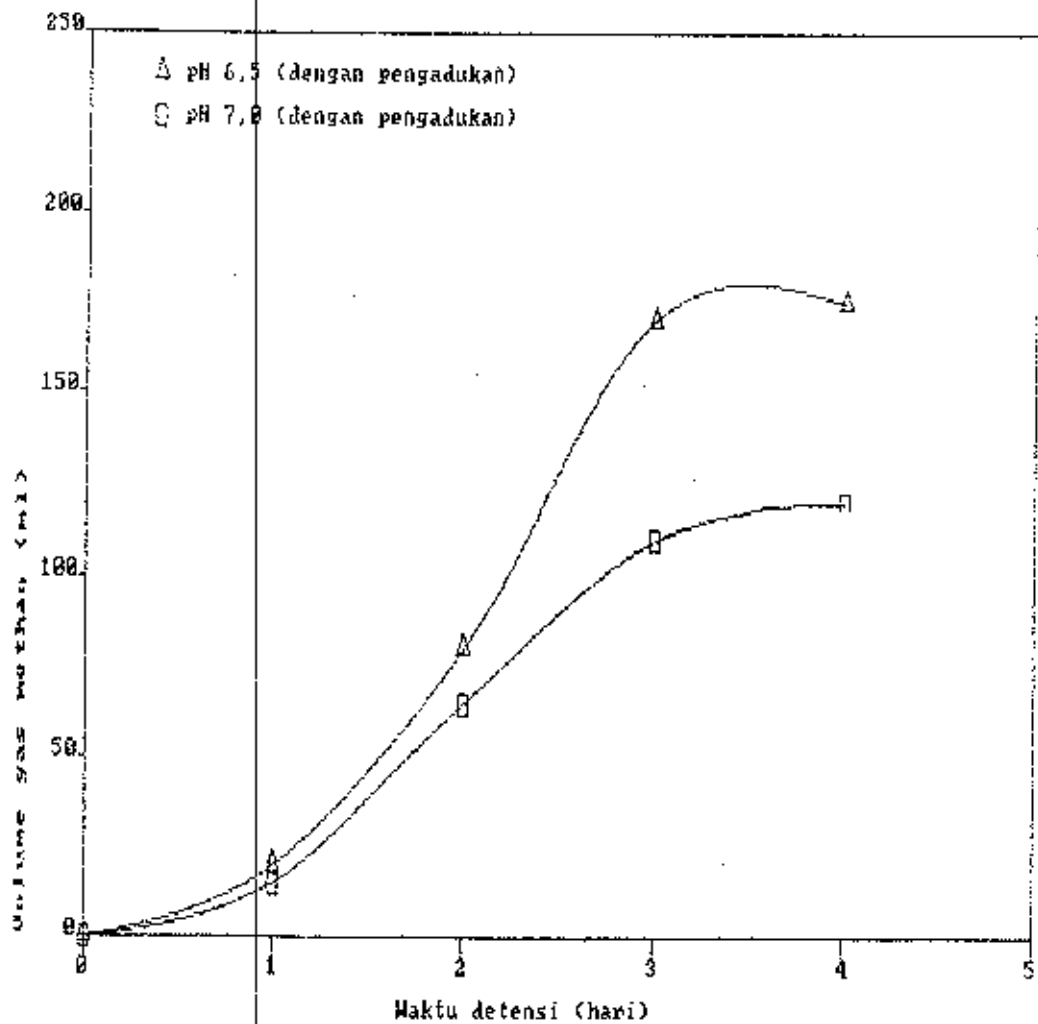
Gambar 4.1.1. Pengaruh pH terhadap produksi gas total pada CNP Existing dan reaktor dengan pengadukan



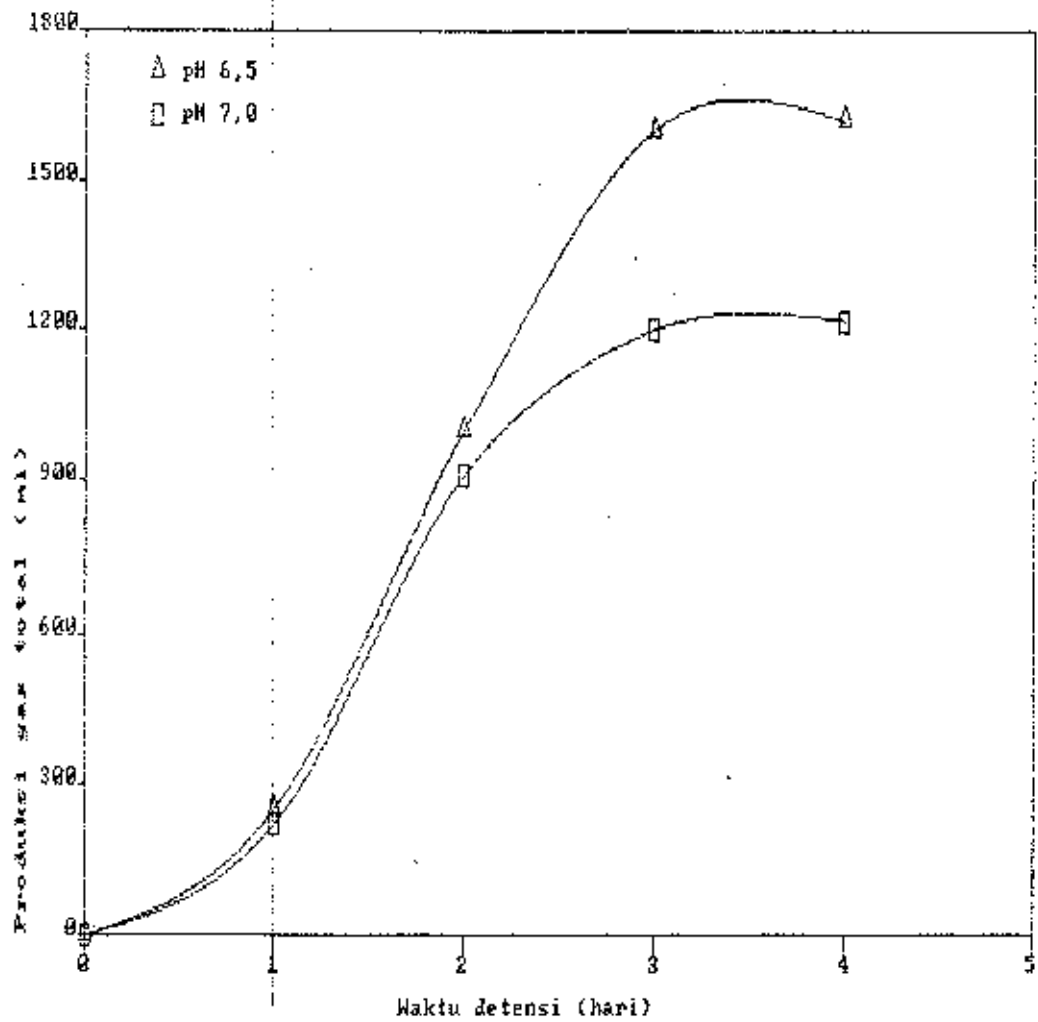
Gambar 4.1.2. Pengaruh pH terhadap produksi gas metana pada CNP Existing dan reaktor dengan pengadukan



Gambar 4.2.1. Pengaruh pH terhadap produksi gas total pada CNP = 100:1,25:0,25 dan reaktor dengan pengadukan



Gambar 4.2.2. Pengaruh pH terhadap produksi gas metan pada CNP = 100:1,25:0,25 dan reaktor dengan pengadukan



Gambar 4.3.1: Pengaruh pH terhadap produksi gas total pada CNP = 100:5:1 dan reaktor dengan pengadukan



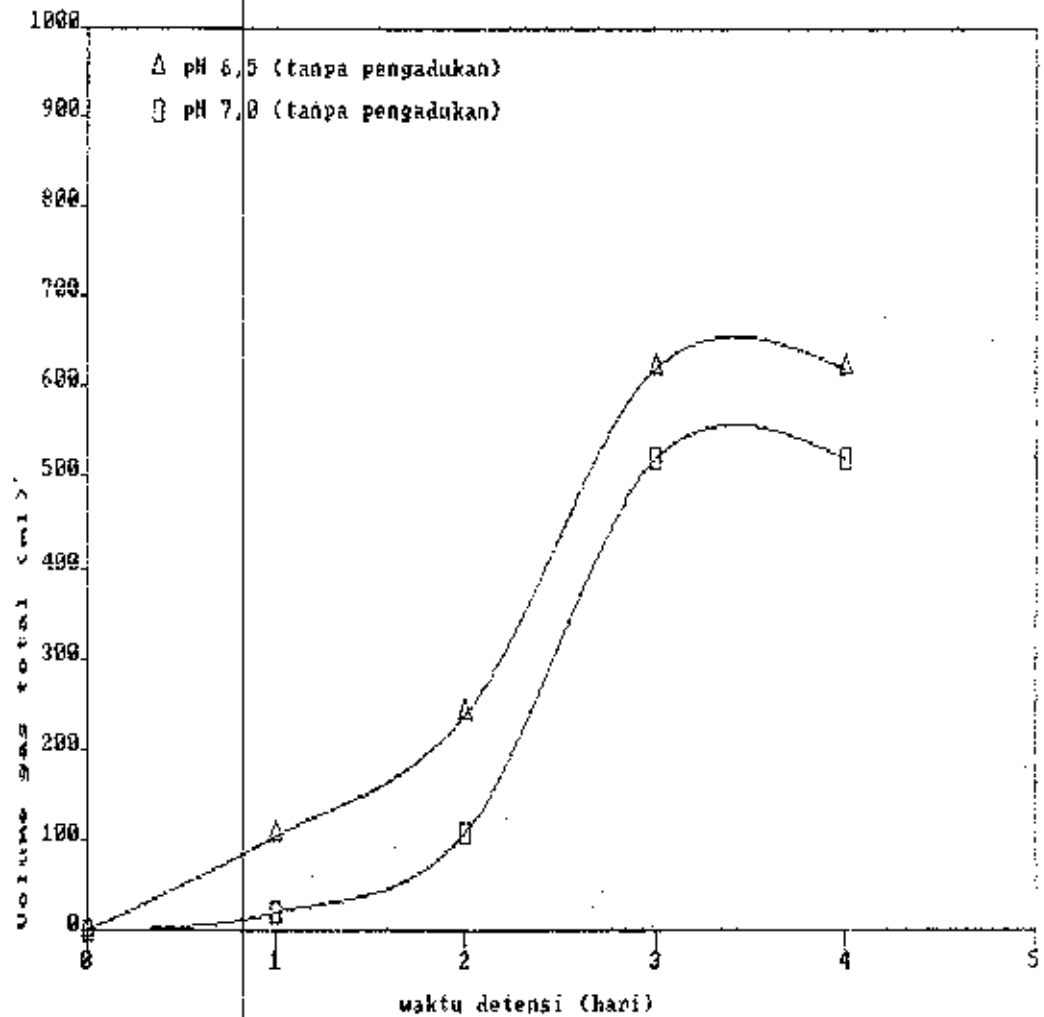
#### 4.3.1.2. Reaktor tanpa pengadukan

Seperti halnya pada reaktor dengan pengadukan, pada reaktor tanpa pengadukanpun memberikan kecenderungan yang sama yaitu pH influent 6,5 menghasilkan gas yang lebih banyak daripada pH 7,0. Sehingga dapat dinyatakan bahwa ada atau tidaknya pengadukan tidak mengubah pengaruh pH influent. Artinya pH awal 6,5 atau 7,0 tidak menjadi semakin turun dengan tidak adanya pengadukan, atau sebaliknya. Oleh karenanya pH optimal untuk kondisi ini tetap pH awal 6,5.

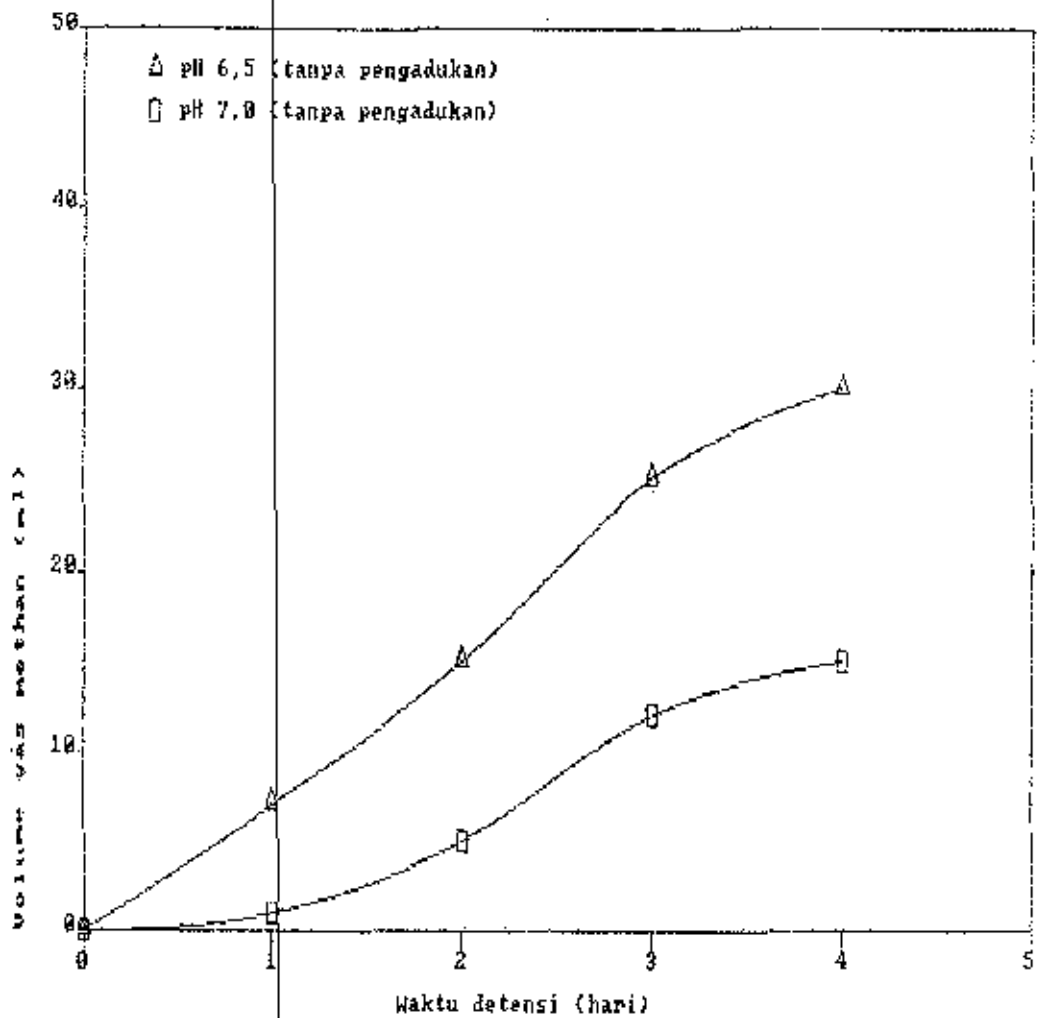
Hal yang harus diperhatikan dalam kaitannya dengan reaktor *tanpa* pengadukan adalah volume gas yang dihasilkan lebih kecil dibanding *running* yang dilakukan pada reaktor *dengan* pengadukan. Kenyataan ini dapat dimengerti karena pengadukan limbah secara kontinu selama proses penggeraman anaerobik dapat meningkatkan kecepatan produksi gas bio. Pengadukan yang cukup intensif menyebabkan terjadinya pencampuran substrat secara merata. Bila tanpa pengadukan reaksi berjalan relatif lambat dan terjadi sisa proses yang besarnya kurang lebih 50% dari angka produksi secara teoritis.

Untuk produksi gas metan, pada kondisi pengoperasian ini, volume gas metan terbesar diperoleh pada komposisi C:N:P = 100:1,25:0,25. Padahal pada kondisi yang sama volume gas total terbesar diperoleh dari perbandingan nutrisi 100:5:1. Hal ini menunjukkan bahwa trapping

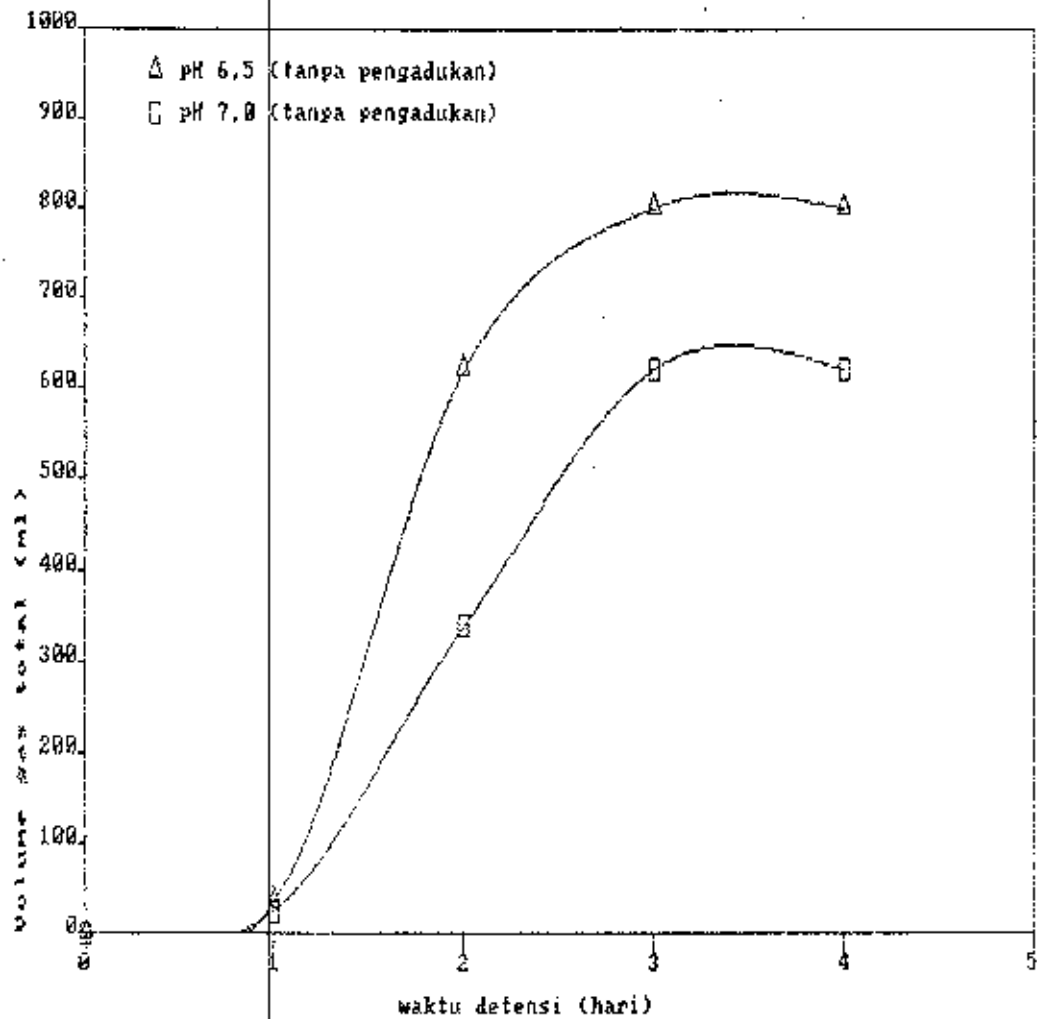
(penangkapan) gas metan pada periode running ini tidak sempurna. Bila dibandingkan dengan komposisi nutrien lainnya (existing atau CNP = 100:1,25:0,25) perbandingan gas total dengan gas metan sekitar 5%, sedangkan ratio antara gas total dengan gas metan pada komposisi CNP = 100:5:1 adalah sekitar 1,25%. Sehingga ada sekitar 3,75% gas metan yang terlepas atau hilang. Kebocoran pada saat trapping gas merupakan salah satu penyebab utama kehilangan gas tersebut.



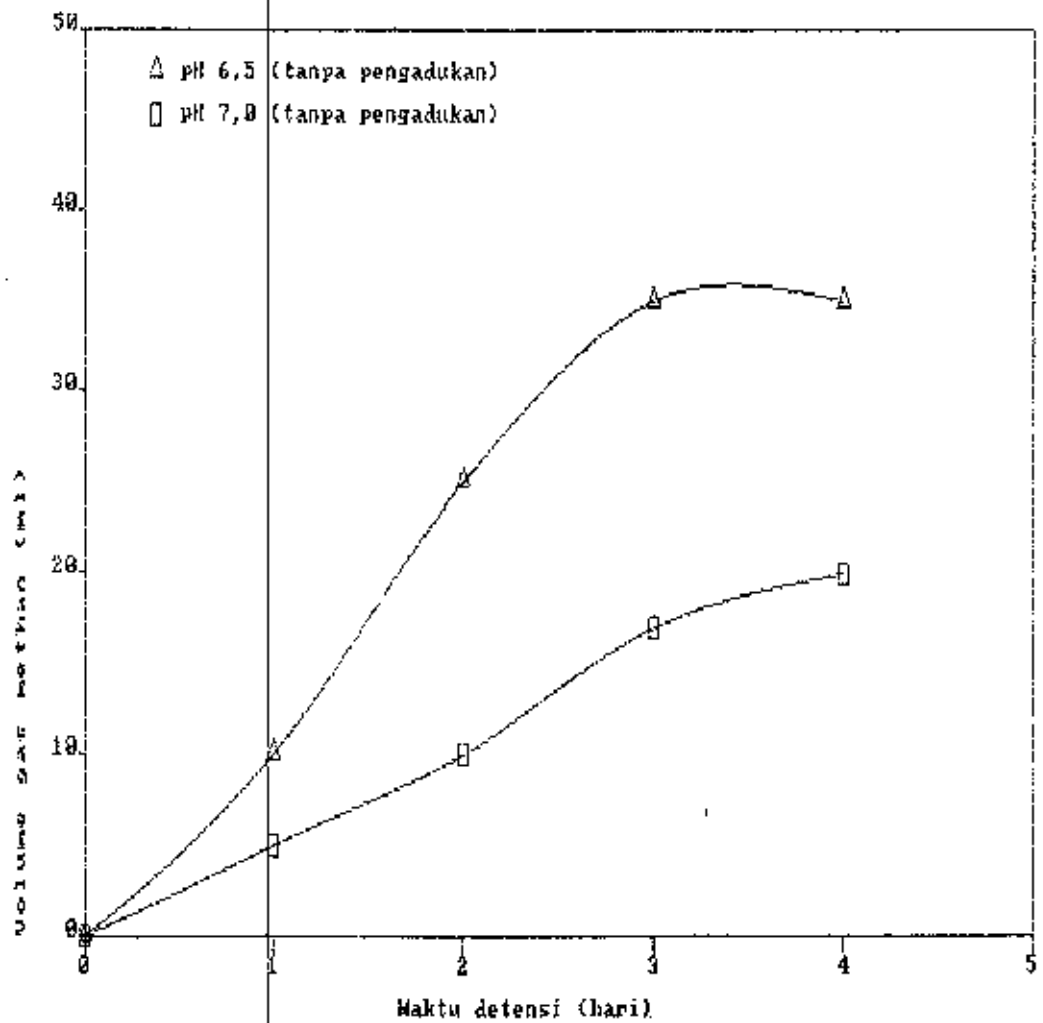
Gambar 4.4.1. Pengaruh pH terhadap produksi gas total pada CNP = Existing dan reaktor tanpa pengadukan



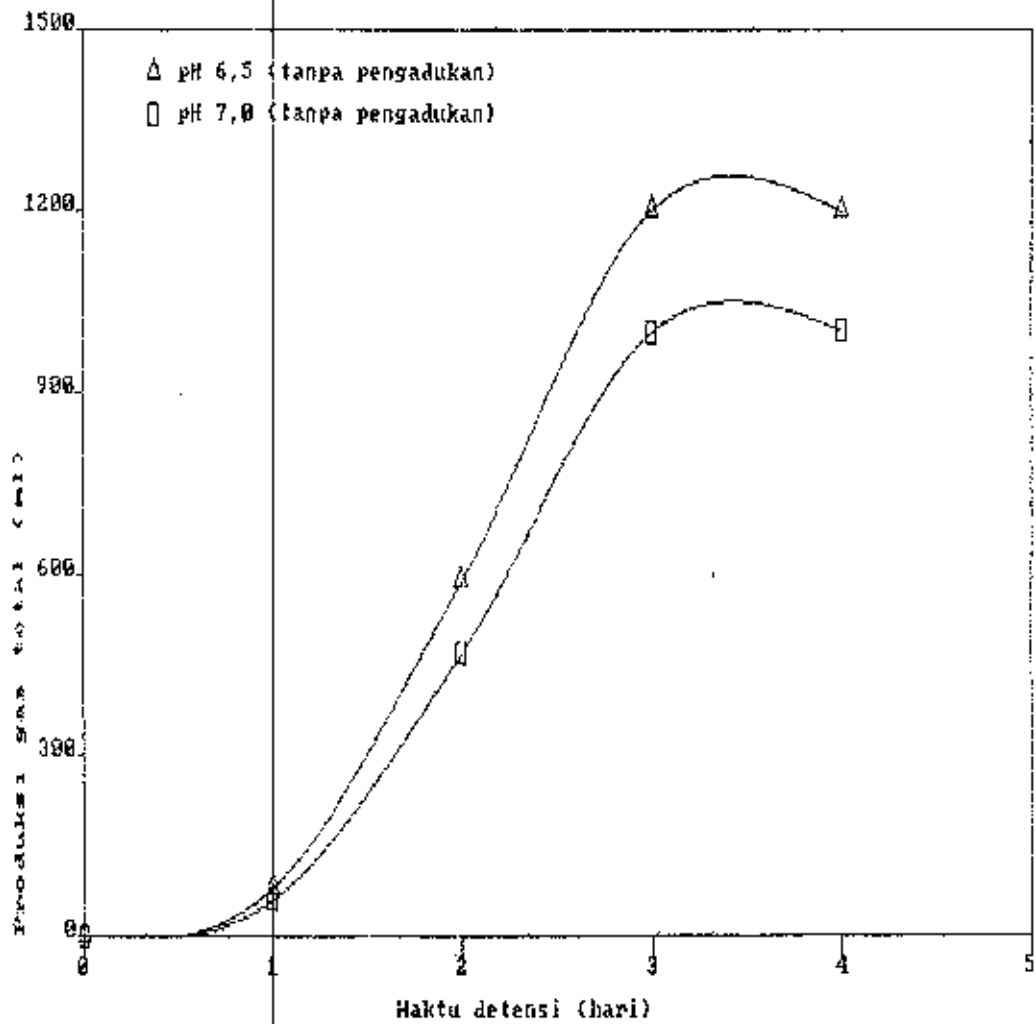
Gambar 4.4.2. Pengaruh pH terhadap produksi gas metan pada CNP = Existing dan reaktor tanpa pengadukan



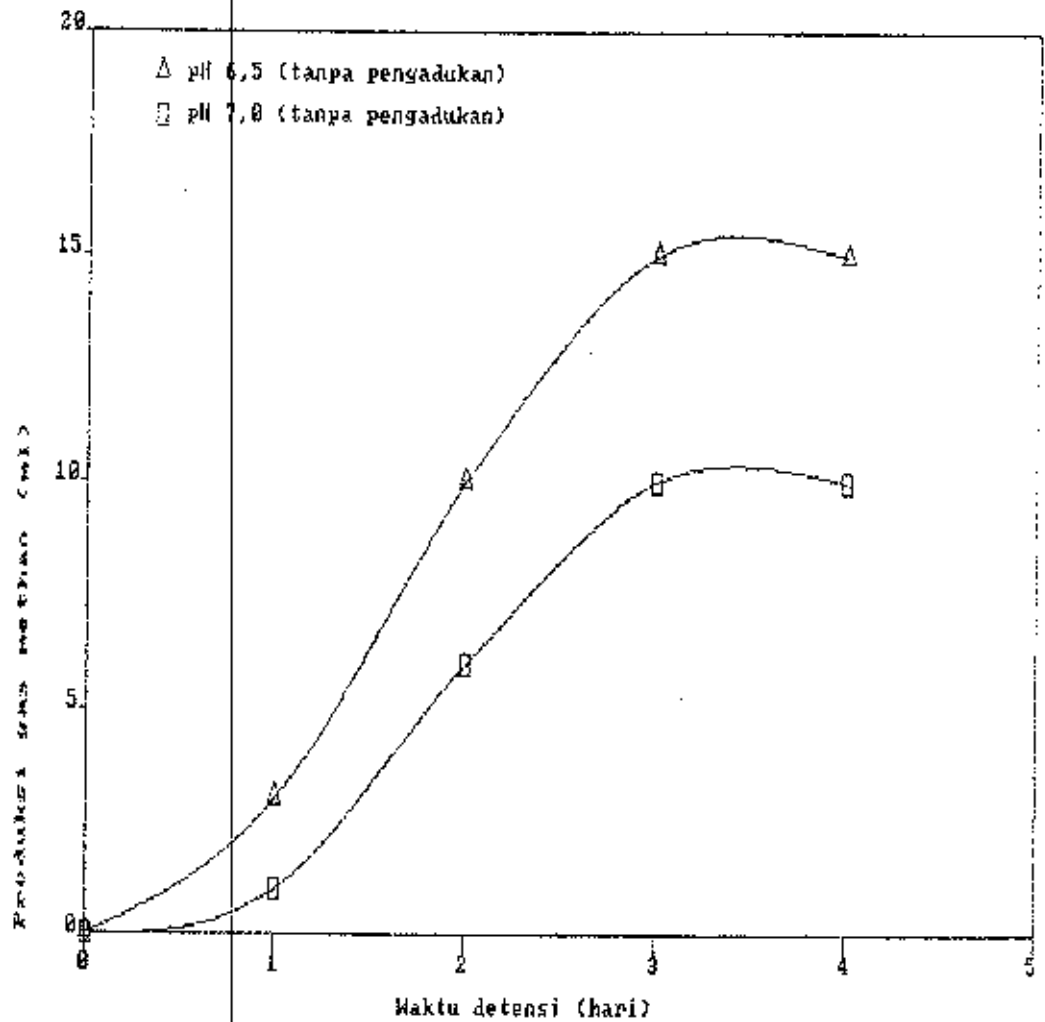
Gambar 4.5.1. Pengaruh pH terhadap produksi gas total pada CNP = 100:1,25:0,25 dan reaktor tanpa pengadukan



Gambar 4.5.2. Pengaruh pH terhadap produksi gas metan pada CNP = 100:1,25:0,25 dan reaktor tanpa pengadukan



Gambar 4.6.1. Pengaruh pH terhadap produksi gas total pada CNP = 100:5:1 dan reaktor tanpa pengadukan



Gambar 4.6.2. Pengaruh pH terhadap produksi gas metan pada CRP = 100:5:1 dan reaktor tanpa pengadukan



#### 4.3.2. Pengaruh Penambahan Unsur Alkalinitas Terhadap Produksi Gas

Alkalinitas adalah kapasitas air untuk menetralkan asam tanpa penurunan nilai pH larutan. Seperti halnya larutan buffer, alkalinity merupakan pertahanan air terhadap pengasaman. Alkalinity adalah hasil reaksi-reaksi terpisah dalam larutan hingga merupakan sebuah analisa makro yang menggabungkan beberapa reaksi. Penyebab alkalinitas didalam air adalah ion-ion karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), bicarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ), hidroksida ( $\text{OH}^-$ ) dan juga borat ( $\text{BO}_3^-$ ), fosfat ( $\text{PO}_4^-$ ), silikat ( $\text{SiO}_4^-$ ), dan sebagainya. Tetapi penyebab utama alkalinitas didalam air adalah bicarbonat, karbonat dan hidroksida. Dalam air buangan industri, kadar alkalinitas yang tinggi menunjukkan adanya senyawa garam dari asam lemah seperti asam asetat, propionat, amoniak dan sulfit ( $\text{SO}_3^{2-}$ ).

Untuk menjamin pH yang stabil selama pengfermentasian anaerobik,  $\text{HCO}_3^-$  alkalinity harus berada pada range 25 - 100 meq/liter. Didalam digester, anion-anion  $\text{HCO}_3^-$  dinetralkan terutama oleh kation-kation  $\text{NH}_4^+$  dan  $\text{Na}^+$ . Alkalinity dapat dinyatakan sebagai mg  $\text{CaCO}_3$  ; dengan ketentuan 50 mg  $\text{CaCO}_3$  setara dengan 1 meq  $\text{HCO}_3^-$ .

Pada penelitian ini karena proses anaerobik menggunakan reaktor single stage, maka penambahan unsur alkalinitas dimaksudkan untuk menjaga kestabilan pH dalam reaktor, terutama setelah berlangsung proses asidifikasi

dimana biasanya terjadi penurunan pH.

Unsur alkalinitas ditambahkan pada awal proses, sebesar range alkalinity yang telah disebut diatas. Unsur alkalinitas yang dipakai adalah  $\text{CaCO}_3$ . Selanjutnya pengaruh penambahan ini dapat dilihat pada pembahasan berikut.

#### 4.3.2.1. Reaktor dengan pengadukan

Pada gambar 4.7.1, 4.7.2, 4.8.1, 4.8.2, 4.9.1 dan 4.9.2 dapat dilihat pengaruh penambahan unsur alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) terhadap produksi gas total maupun gas metan.

Hal pertama yang perlu dicatat untuk parameter percobaan ini adalah bahwa pH awal sampel sebelum ditambah  $\text{CaCO}_3$  adalah 6,5, kemudian ditambahkan 1250 mg/l  $\text{CaCO}_3$  dan pH naik menjadi 6,7 - 6,8. Pada masing-masing gambar (4.7.1, 4.7.2, dst) tampak 3 grafik yang menggambarkan variasi parameter. Untuk semua variasi parameter (nutrien dan jenis reaktor) dari sampel, penambahan  $\text{CaCO}_3$  hanya diberikan kepada sampel dengan pH awal 6,5. Di pH awal 7,0 tidak ditambahkan lagi unsur alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) karena akan semakin mempertinggi nilai pH, sedangkan dari running sebelumnya sudah diketahui bahwa pH awal 7,0 tidak optimal sebagai pH awal pada proses ini.

Kecenderungan yang nampak dari hasil percobaan ini bahwa penambahan  $\text{CaCO}_3$  tidak semakin memperbesar gas yang

dihasilkan. Pada CNP existing (gambar 4.7.1 dan 4.7.2) gas yang diproduksi dengan kondisi sampel yang ditambah  $\text{CaCO}_3$  menunjukkan volume terkecil dibanding yang tanpa penambahan  $\text{CaCO}_3$ . Hal yang sama juga terjadi pada kondisi CNP = 100:5:1, hanya saja disini beda volume antara adanya penambahan  $\text{CaCO}_3$  dan tanpa penambahan  $\text{CaCO}_3$  tidaklah terlalu besar (gambar 4.9.1 dan 4.9.2).

Kenyataan ini agak menyimpang dari anggapan awal bahwasanya adanya unsur-unsur alkalinitas akan menjamin stabilnya pH dan buffering system, yang dengan demikian akan menjaga proses methanasi berjalan baik. Salah satu penyebab utama dari penyimpangan ini adalah senyawa yang dipilih untuk menambah unsur alkalinitas yaitu  $\text{CaCO}_3$ . Karena diketahui  $\text{CaCO}_3$  sukar larut, oleh karenanya sulit untuk menaikkan pH. Sehingga sistem buffer yang ada tergantung dari kelarutan  $\text{CaCO}_3$  (Elizabeth C. Price & Paul N. Cheremisinoff, 1981). Kenyataan ini didukung dengan analisa tambahan yang dilakukan penulis untuk membuktikan kelarutan  $\text{CaCO}_3$ , yang memberikan hasil bahwa setelah pengadukan 24 jam sampel air tanpa dan dengan penambahan  $\text{CaCO}_3$  memberikan nilai alkalinitas yang hampir sama. Hasil lengkap analisa alkalinitas ini dapat dilihat pada lampiran.

Efek lain dari presipitasi  $\text{CaCO}_3$  yang tidak terlarut, menyebabkan butiran-butiran dari  $\text{CaCO}_3$  yang teraduk selama proses akan menyusup disela-sela solid

sehingga menghambat aktifitas mikroba.

Hal lain yang perlu dicermati dari hasil percobaan ini, bahwa meskipun secara kuantitas volume gas yang dihasilkan lebih kecil, tetapi dalam hal kestabilan pH ternyata memuaskan. Disetiap akhir run, dimana selalu dilakukan analisa pH, diperoleh nilai pH yang tidak turun terlampau drastis, kisaran pH masih sekitar 6 (tabel 4.1). Demikian juga gas yang dihasilkan pada hari ke-4 belum merupakan penurunan dari hari ke-3. Bahkan pada beberapa run (gambar 4.7.2 , 4.8.1 dan 4.8.2) terjadi kenaikan volume gas meskipun kecil, terutama pada gas methan. Kenyataan ini mengindikasikan bahwa penambahan unsur alkalinitas barangkali lebih efektif untuk waktu detensi reaktor yang lebih lama. Perlu penelitian lebih lanjut tentang hal ini.

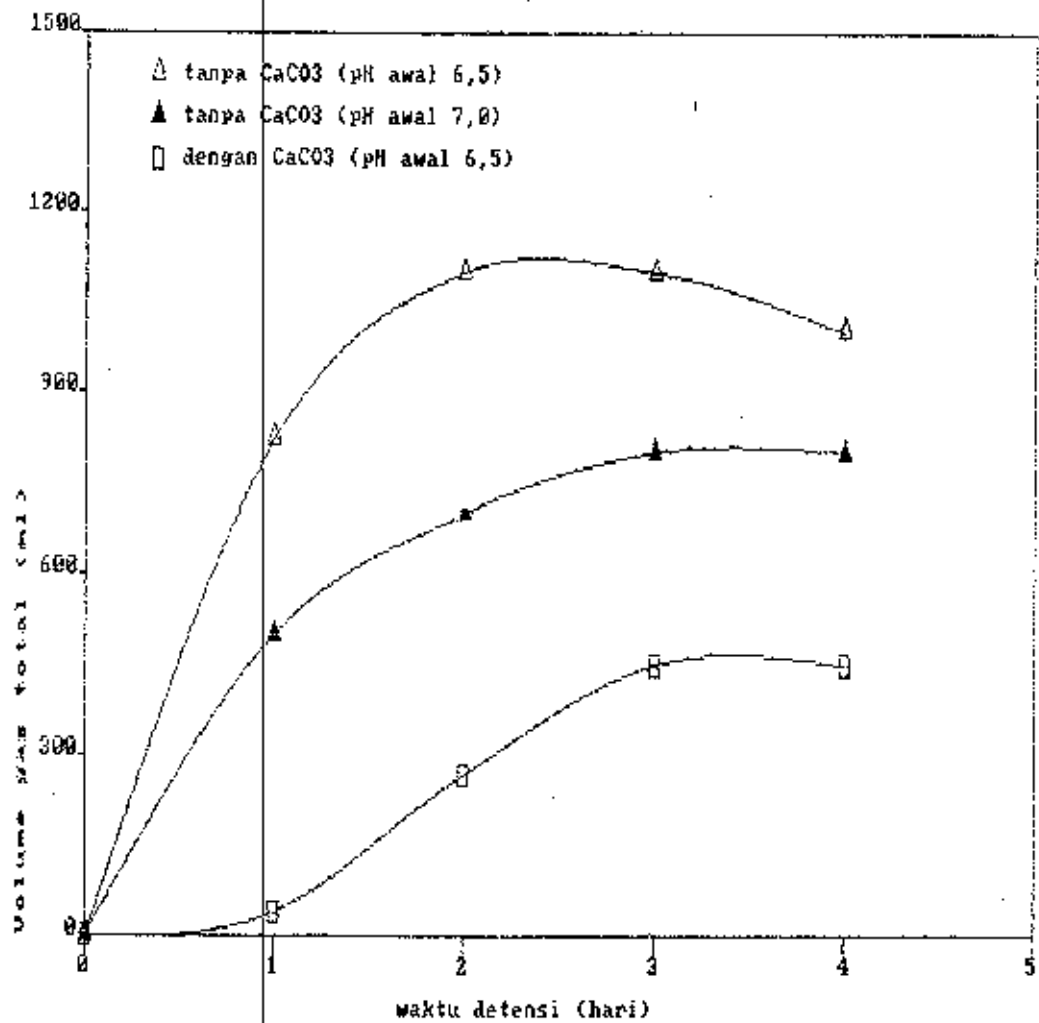
Pada gambar 4.8.1 dapat dilihat adanya pola yang menyimpang dari grafik-grafik yang sudah ada, yaitu volume gas total dari sampel yang ditambah  $\text{CaCO}_3$  lebih besar daripada sampel tanpa  $\text{CaCO}_3$  (pH 7,0). Jawaban dari kenyataan ini adalah bahwa adanya penambahan unsur P pada sampel ini (kandungan P awal 0,0125 mg/lt ditingkatkan menjadi 0,25 mg/lt) berpengaruh terhadap kerja  $\text{CaCO}_3$ .

Menurut Elizabeth C. Price & Paul N. Cheremisinoff, bahwa orthoposfat menghambat presipitasi  $\text{CaCO}_3$  sekitar 45 %, karenanya orthoposfat harus ada dalam keadaan cukup ( $> 1,0 \times 10^{-3}$  mole/lt). Dengan demikian kondisi sampel dengan CNP =

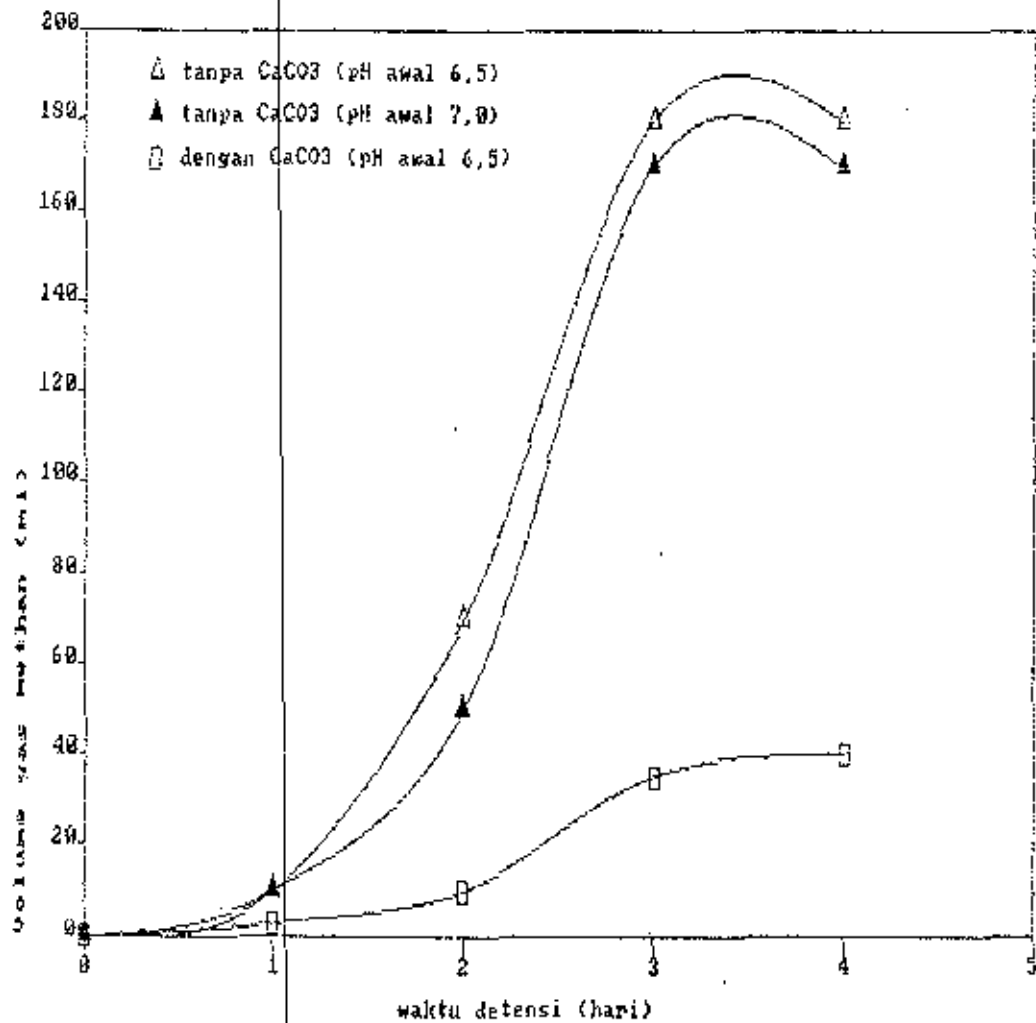
100:1,25:0,25 lebih menguntungkan bagi penambahan  $\text{CaCO}_3$  daripada kandungan sampel existing.

Tetapi menurut Verstraete (1991), tingkatan yang tinggi dari kandungan unsur P (  $>2$  meq/l ) bila berada bersama konsentrasi Ca yang tinggi pula (2 meq/l) dapat menyebabkan presipitasi lumpur di dalam tangki pengerasan. Hal ini tentu saja mempengaruhi aktifitas mikroorganisme. Seperti yang terlihat pada gambar 4.9.1, meskipun pada run ini sampel diperkaya dengan unsur P dengan perbandingan 100:5:1, tetapi volume gas yang dihasilkan lebih kecil dibanding sampel dengan CNP existing maupun CNP = 100:1,25:0,25. Karena dengan perbandingan CNP = 100:5:1, berarti unsur P yang ditambahkan adalah sebesar  $[3900 \times (31/136)] \text{ mg/l} = 888,9 \text{ mg/l P}$ . Untuk lebih lengkapnya dapat dilihat pada lampiran. Sedangkan konsentrasi  $\text{CaCO}_3$  yang ditambahkan adalah 1250 mg/l atau setara dengan 25 meq/l  $\text{HCO}_3^-$ .

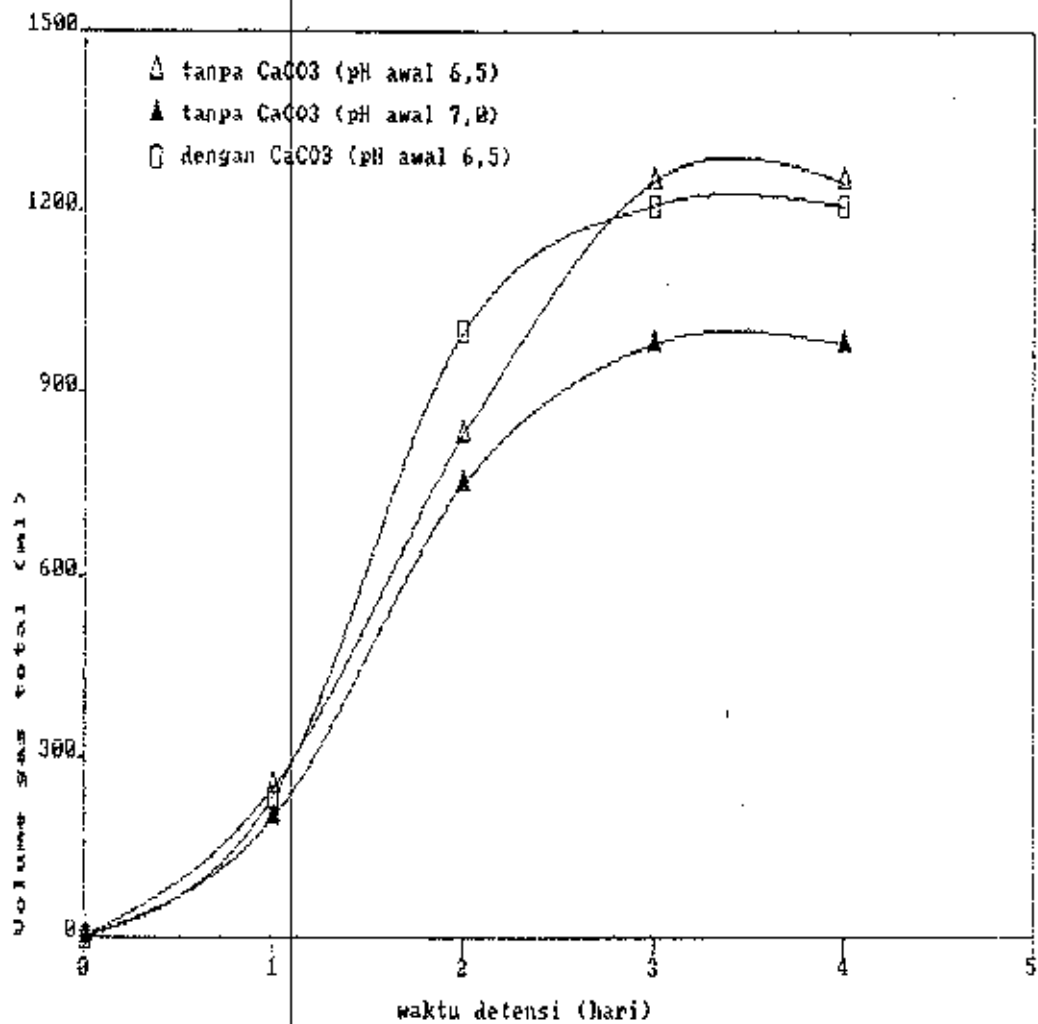
Tingkatan tersebut sudah melebihi level maksimum yang dapat menyebabkan presipitasi (Verstraete). Sehingga dapat dikatakan bahwa untuk menambahkan unsur-unsur alkalinitas perlu diperhatikan kandungan nutrien dari sampel, terutama jika unsur alkalinitas yang ditambahkan mengandung ion Ca.



Gambar 4.7.1 Pengaruh penambahan unsur alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) terhadap produksi gas total pada CNP = Existing dan reaktor dengan pengadukan

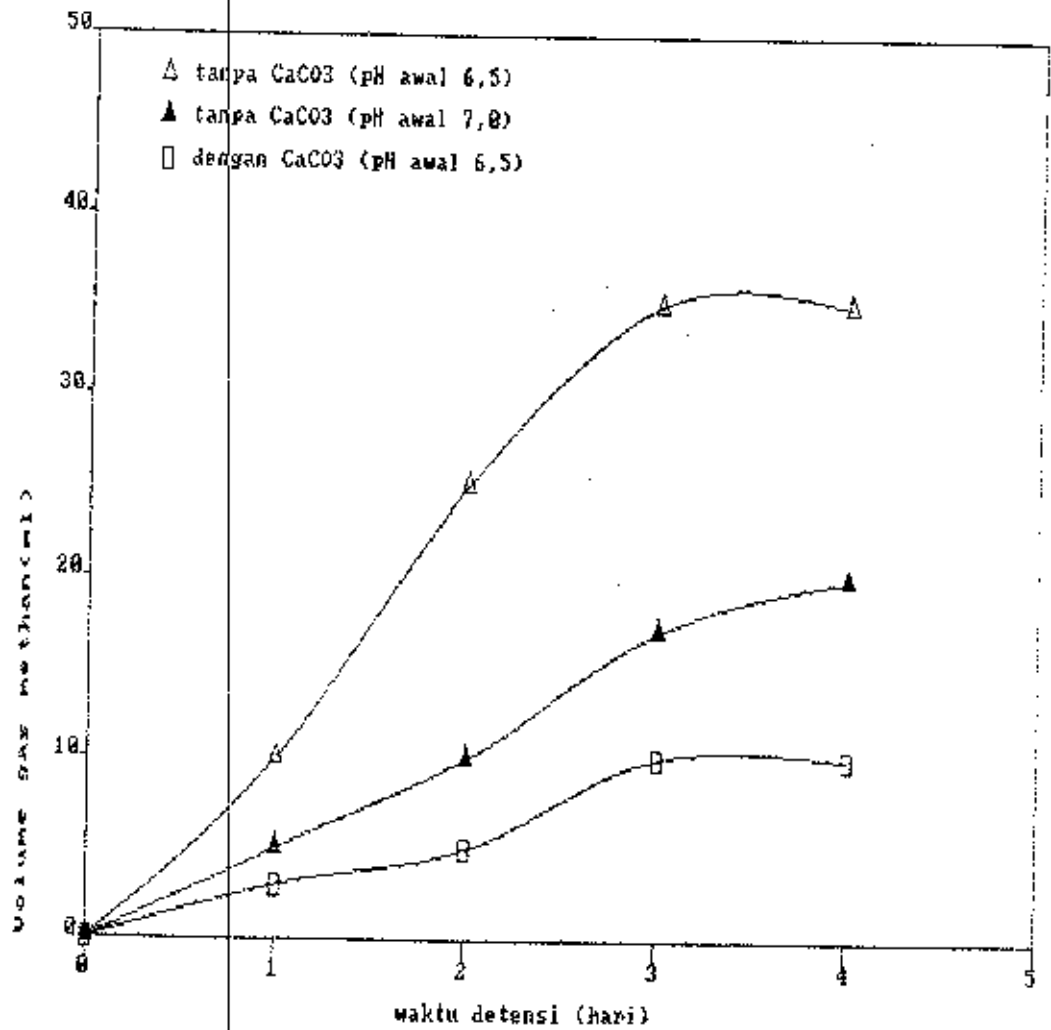


Gambar 4.7.2. Pengaruh penambahan unsur alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) terhadap produksi gas metana pada CNP = Existing dan reaktor dengan pengadukan

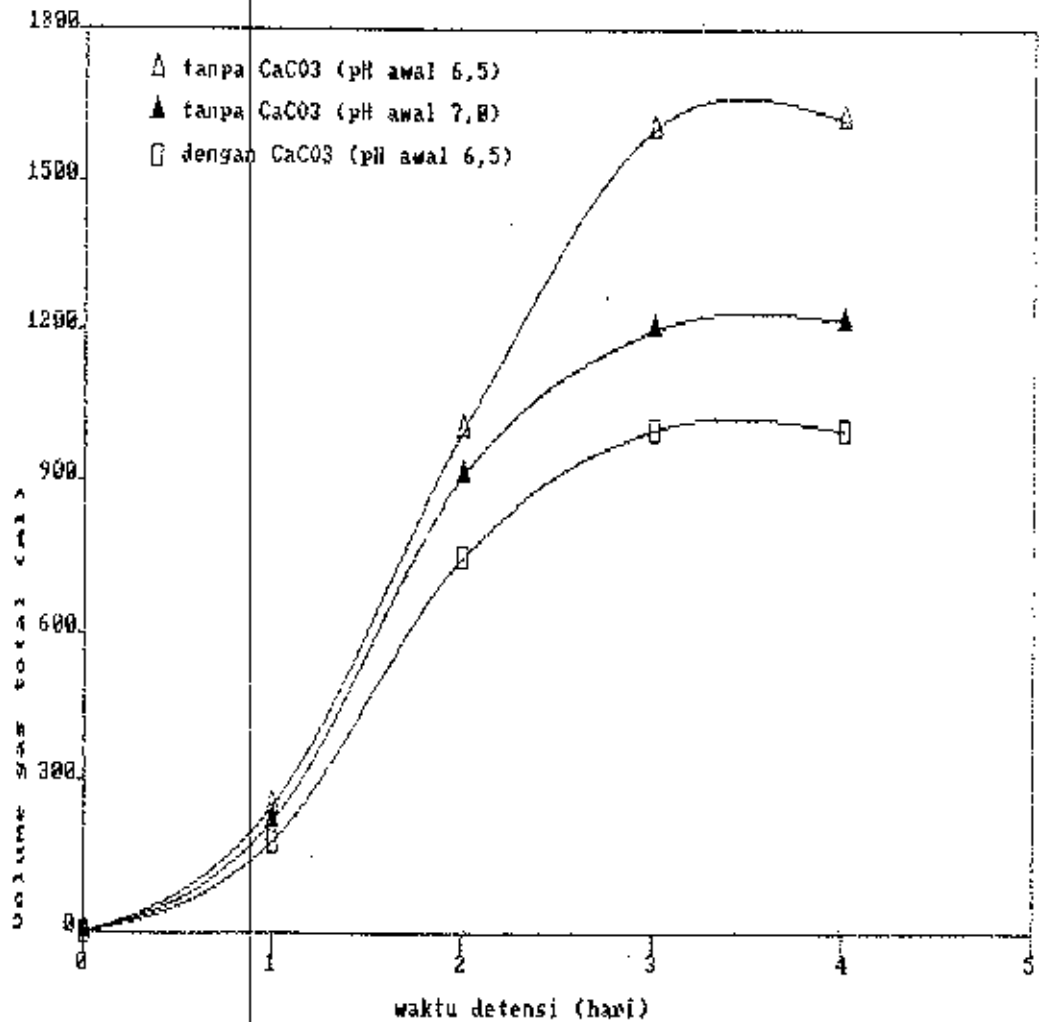


Gambar 4.8.1. Pengaruh penambahan unsur alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) terhadap produksi gas total pada CNP = 100:1,25:0,25 dan reaktor dengan pengadukan

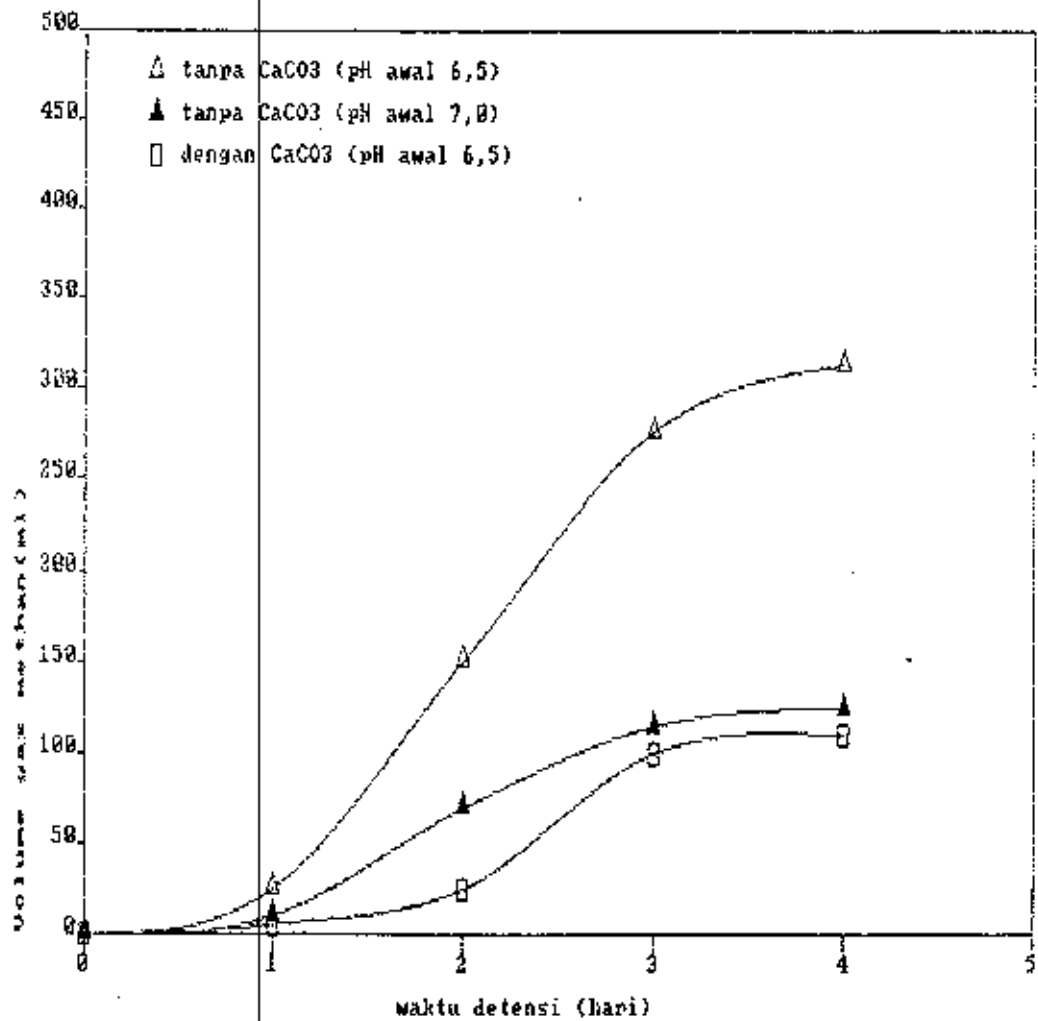




Gambar 4.8 2. Pengaruh penambahan unsur alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) terhadap produksi gas metan pada  $\text{CNP} = 100:1,25:0,25$  dan reaktor dengan pengadukan



Gambar 4.9.1. Pengaruh penambahan unsur alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) terhadap produksi gas total pada CNP = 100:5:1 dan reaktor dengan pengadukan



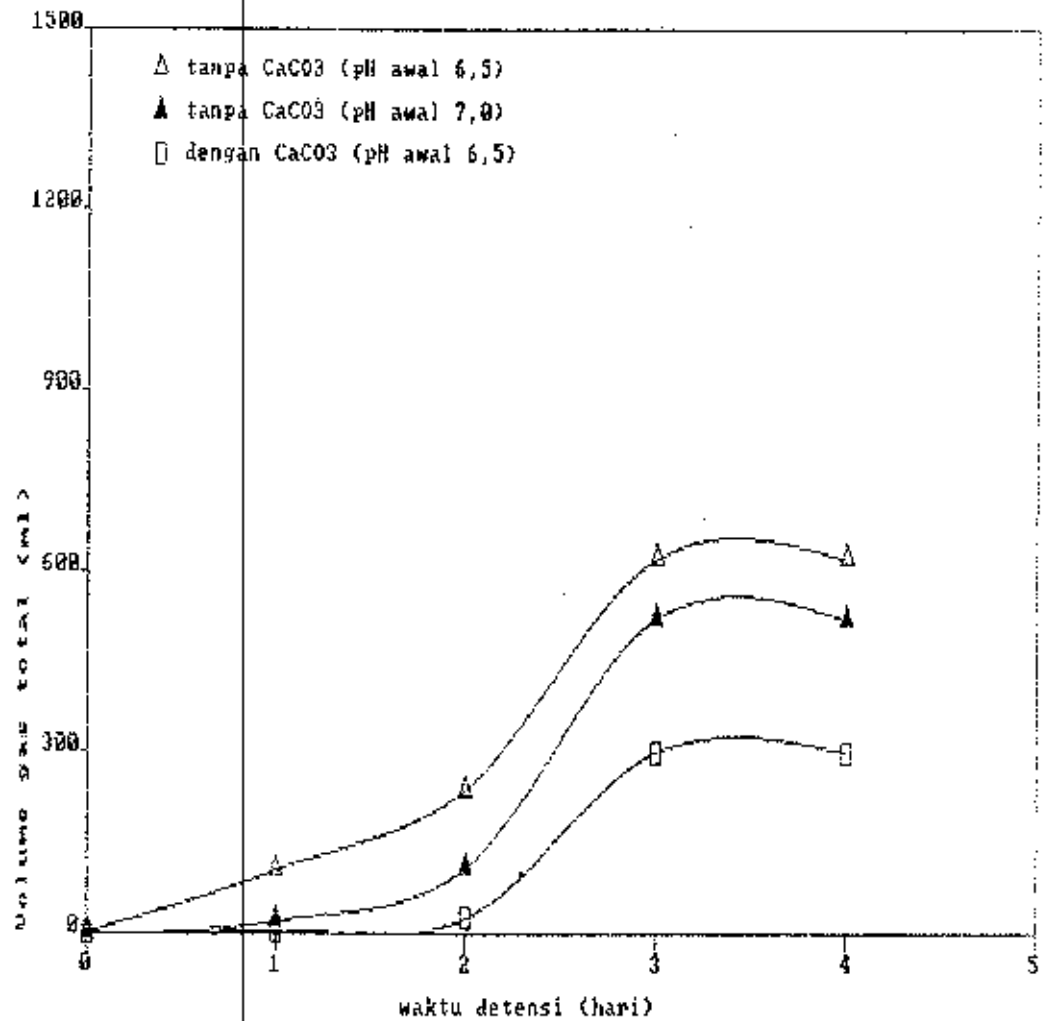
Gambar 4.8.2. Pengaruh penambahan unsur alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) terhadap produksi gas metana pada CNP = 100:5:1 dan reaktor dengan pengadukan

#### 4.3.2.2. Reaktor tanpa pengadukan

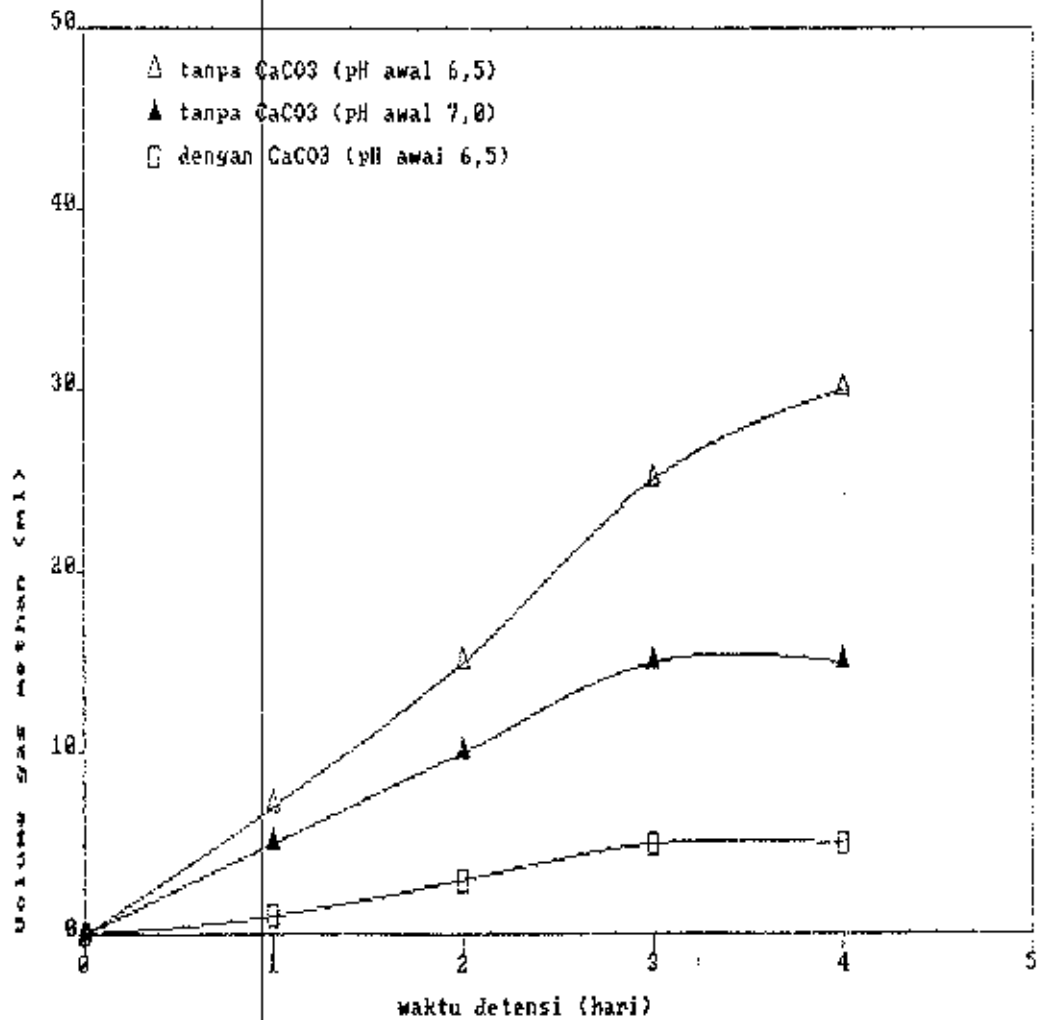
Seperti halnya pada reaktor *dengan* pengadukan, kecenderungan yang terjadi pada reaktor tanpa pengadukan adalah penambahan  $\text{CaCO}_3$  tidak semakin mengoptimalkan volume gas yang diproduksi. Pengecualian terlihat pada gambar 4.11.1 yaitu pada kondisi sampel diperkaya dengan unsur P, dalam perbandingan  $\text{CNP} = 100:1,25:0,25$ . Sehingga hipotesa sebelumnya diperkuat oleh kenyataan ini. Yang terpenting dicatat pada running ini, secara umum gas yang dihasilkan volumenya lebih kecil daripada run pada reaktor *dengan* pengadukan. Demikian juga prosentase gas metan terhadap gas total, lebih kecil dibanding prosentase gas metan pada reaktor *dengan* pengadukan. Hal ini menunjukkan bahwa pengadukan berpengaruh positif terhadap kerja mikroorganisme

Tabel 4.7. Prosentase gas metan terhadap gas total pada reaktor *dengan* dan *tanpa* pengadukan.

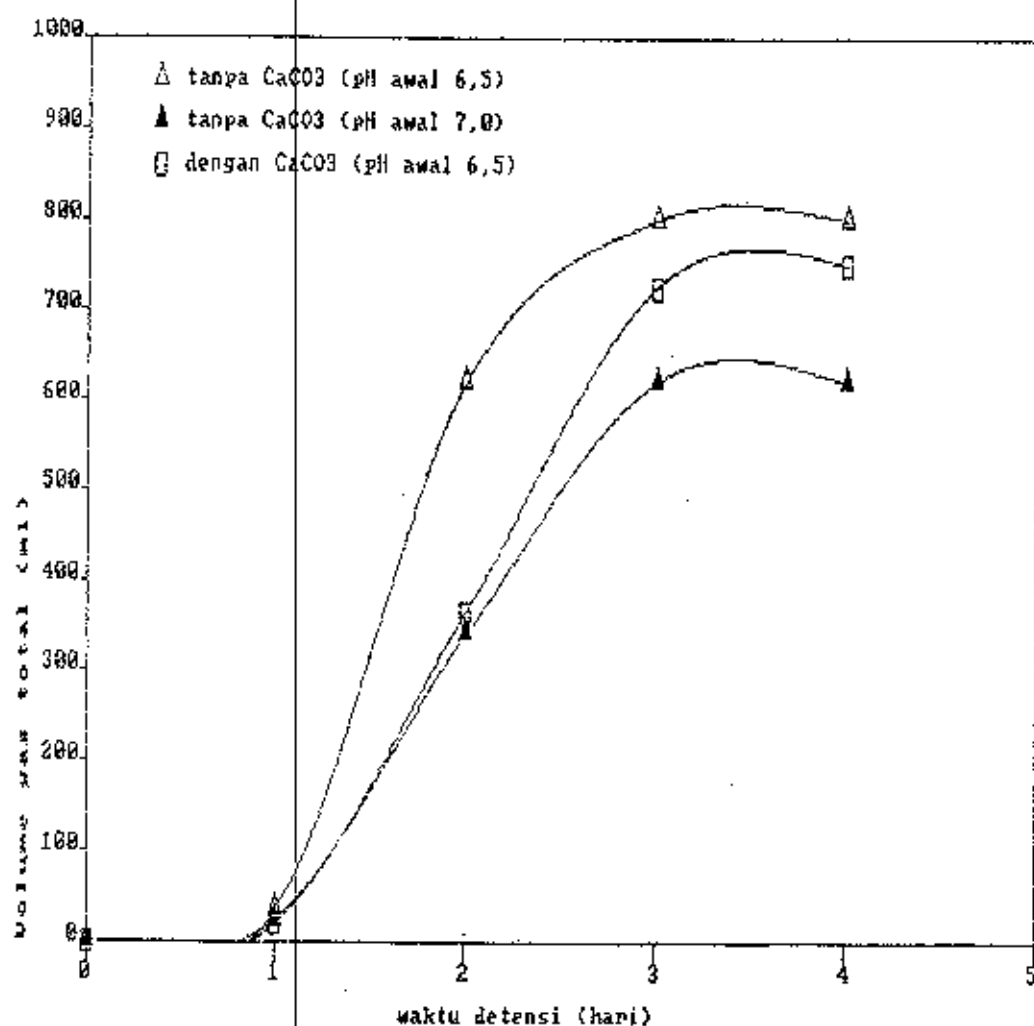
Perlakuan terhadap sampel			Jenis reaktor	
C : N : P	alkalinitas	pH	% CH <sub>4</sub> reaktor <i>dengan</i> pengadukan	%CH <sub>4</sub> reaktor <i>tanpa</i> pengadukan
existing	tanpa ditambah	6	16	5
	CaCO <sub>3</sub>	7,0	21	3
	ditambah CaCO <sub>3</sub>	6,5	9	1,6
100:1,25 :0,25	tanpa ditambah	6,5	14	4,3
	CaCO <sub>3</sub>	7,0	12	3,2
	ditambah CaCO <sub>3</sub>	6,5	0,4	1,3
100:5:1	tanpa ditambah	6,5	17,25	1,25
	CaCO <sub>3</sub>	7,0	9	1,0
	ditambah CaCO <sub>3</sub>	6,5	8,4	0,92



Gambar 4.10.1. Pengaruh penambahan unsur alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) terhadap produksi gas total pada CNP = Existing dan reaktor tanpa pengadukan

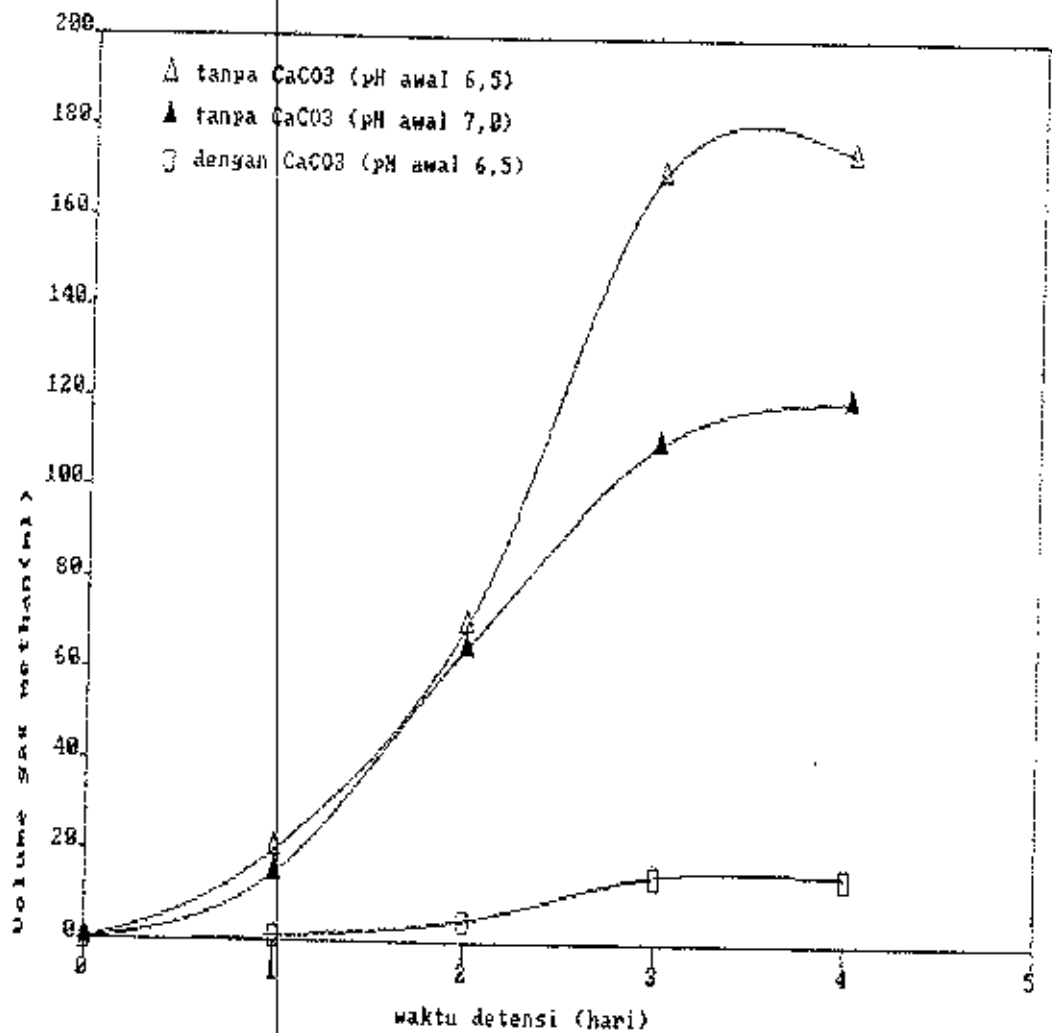


Gambar 4.10.2. Pengaruh penambahan unsur alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) terhadap produksi gas metan pada CNP = Existing dan reaktor tanpa pengadukan

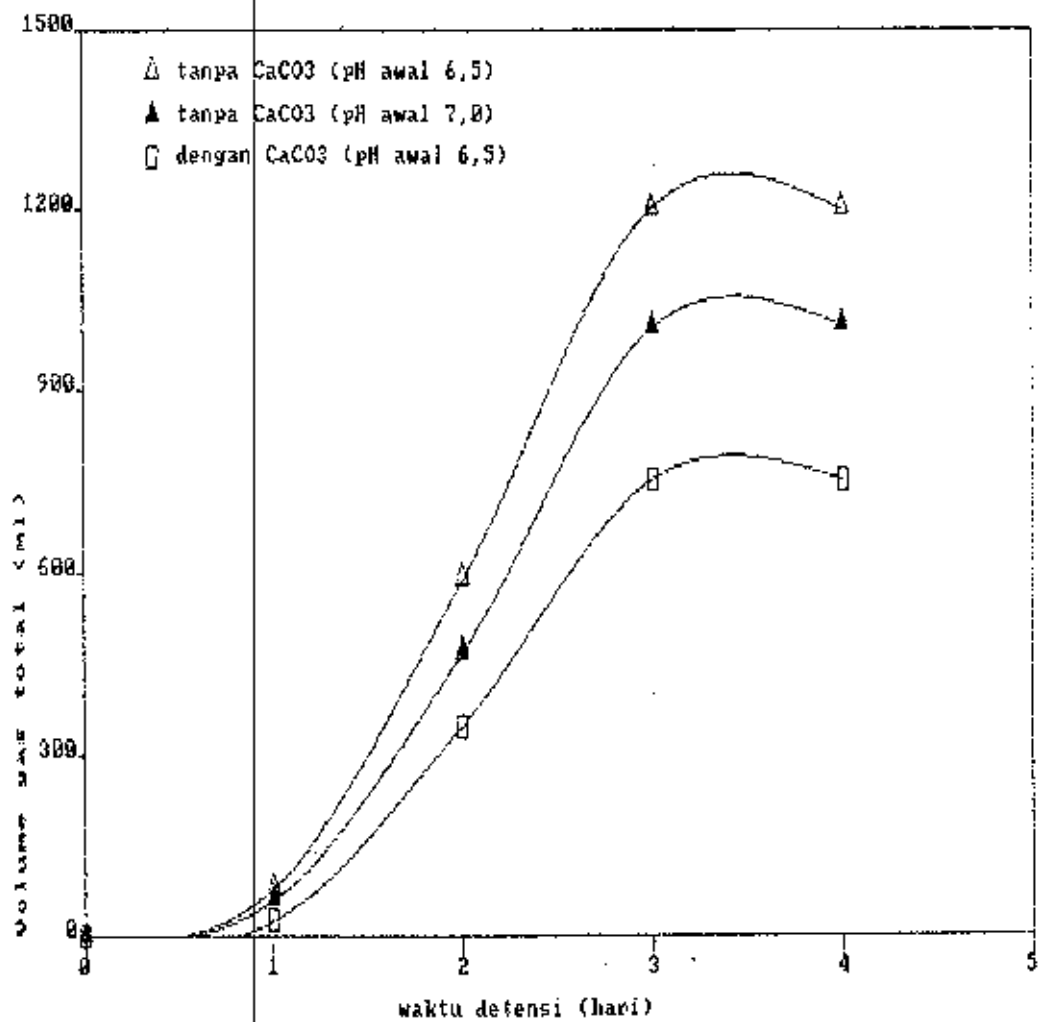


Gambar 4.11.1. Pengaruh penambahan unsur alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) terhadap produksi gas total pada CNP = 100:1,25:0,25 dan reaktor tanpa pengadukan

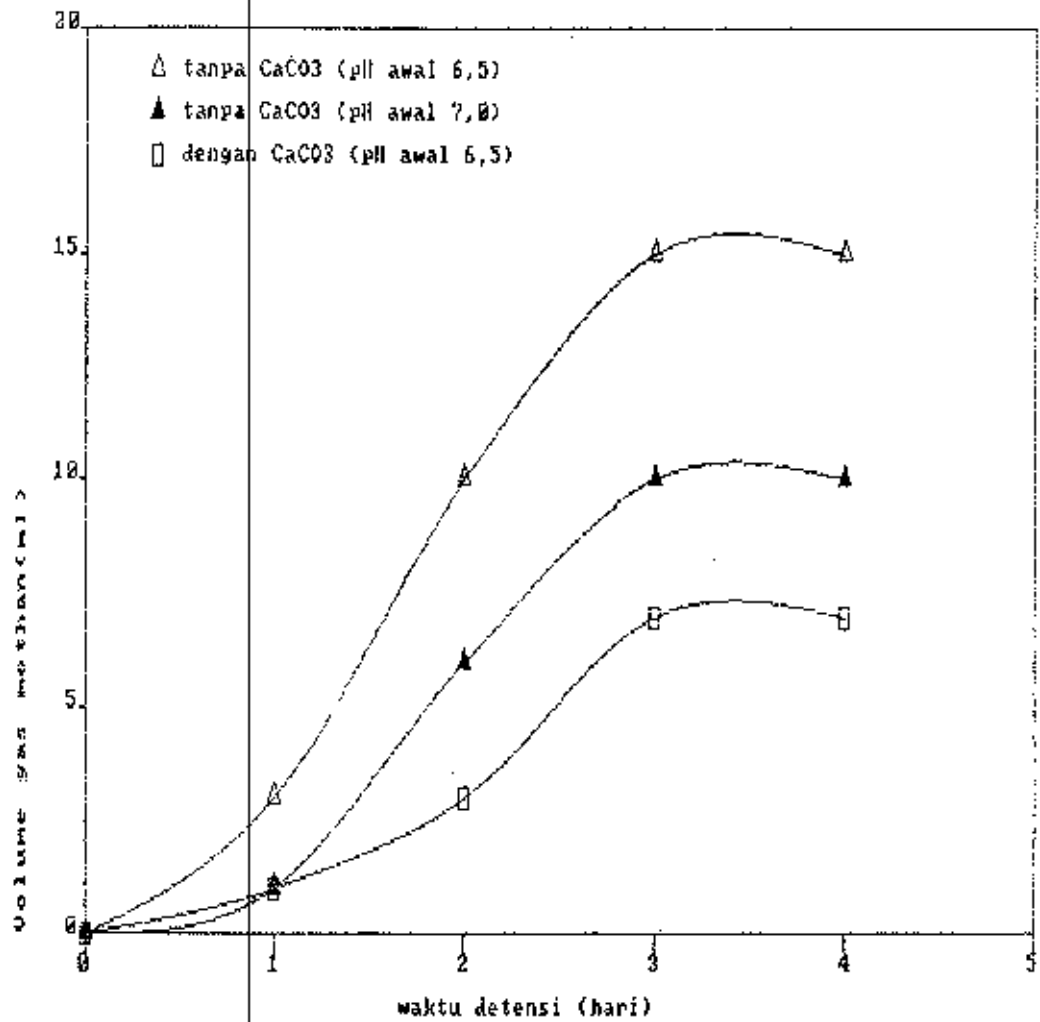




Gambar 4.11.2. Pengaruh penambahan unsur alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) terhadap produksi gas metan pada  $\text{CNP} = 100:1,25:0,25$  dan reaktor tanpa pengadukan



Gambar 4.12.1. Pengaruh penambahan unsur alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) terhadap produksi gas total pada CNP = 100:5:1 dan reaktor tanpa pengadukan



Gambar 4.12.2. Pengaruh penambahan unsur alkalinitas ( $\text{CaCO}_3$ ) terhadap produksi gas metana pada CNP = 100:5:1 dan reaktor tanpa pengadukan

#### 4.3.3. Pengaruh perbandingan nutrient terhadap produksi gas

Sel mikroba mengandung rasio C : N : P : S sekitar 100 : 10 : 1 : 1 (R Mitchell, 1974). Oleh sebab itu, untuk aktivitas pertumbuhan mikroba, elemen-elemen ini harus ada dan mencukupi, ketidak-hadiran atau kekurangan dapat menghambat rate pertumbuhan. Apabila kandungan  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  atau Kj - N tidak mencapai 20 mg N/gr COD, sangat disarankan untuk mengontrol kandungan  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  di effluen reaktor. Selama masih ada 5 - 10 mg/lt sisa  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  yang terdeteksi, nitrogen tidak kekurangan. Dalam hal N terbatas (misalnya ditunjukkan dengan rasio COD / N lebih besar daripada 100 / 1,25), kita dapat menambahkan urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  atau  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Verstraete, 1991).

Akan halnya dengan phosphor, bagi sebagian besar air buangan segar, phosphor berada dalam jumlah yang cukup. Tetapi perlu diperhatikan bahwa rasio COD / P = 100 / 0,25 adalah kandungan minimal yang harus dimiliki oleh air buangan yang dipakai sebagai substrat.

Air limbah segar dari industri alkohol (vinase) yang akan dipakai sebagai sampel mempunyai kandungan nutrient sebagai berikut :

- N - Kjeldahl	= 45,91 mg/lt
- $\text{NO}_3$	= 1,78 mg/lt
- Phosphorus	= 11,23 mg/lt

- Sulfat = 9.582 mg/l
- COD = 90.201 mg/lt

Sehingga rasio COD / N : 1801,4 ; COD / P = 8032,2 , keduanya melebihi rasio COD / N maupun COD / P, sehingga air buangan perlu diperkaya dengan nutrient N & P.

Maka untuk melihat seberapa besar pengaruh nutrisi terhadap gas, dilakukan variasi perbandingan nutrient, yang hasilnya dapat dilihat pada gambar 4.13.1 , 4.13.2 , 4.14.1 , 4.14.2, 4.15.1 , 4.15.2 , 4.16.1 dan 4.16.2. Perhitungan pembebanan untuk masing-masing variasi nutrient dapat dilihat pada lampiran.

#### 4.3.3.1 Pada reaktor dengan pengadukan

Pengaruh nutrient di sini ditunjukkan dalam dua kondisi yaitu pada pH 6,5 dan pH 7,0 (gambar 4.13.1 ,4.13.2,4.14.1 dan 4.14.2) Dari gambar-gambar tersebut dapat diketahui adanya suatu kecenderungan yang sama, yakni bahwa untuk perbandingan C : N : P = 100 : 5 : 1 memberikan volume gas total yang lebih bagus. Hal ini memberikan gambaran bahwa dengan semakin banyaknya tambahan nutrient yang diberikan semakin mempercepat rate pertumbuhan mikroorganisme yang akan mengkonversi substrat organik menjadi CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> .

Meski menurut Verstraete (1991), perbandingan COD/N = 100 : 1,25 dan COD/P = 100 : 0,25 merupakan perbandingan yang mencukupi untuk proses anaerobik, tetapi ternyata perbandingan COD : N : P = 100 : 5 : 1 memberikan hasil gas total yang lebih banyak. Hal ini sesuai dengan laporan IRCWD (International Reference Centre for Waste Disposal) David C. Stuckey, bahwasanya pengukuran C/N rasio di feed bukanlah pengukuran yang baik karena tidak menggambarkan C/N rasio yang tersedia selama digesti berlangsung. Konsentrasi optimal C/N rasio ditentukan juga oleh jenis substrat yang akan diolah, misalnya untuk pulp mempunyai rasio C/N optimal 70 : 1 . (De Renzo, 1977), night soil mempunyai rasio C/N : 8 : 1, dan sebagainya.

Tetapi bila kita tinjau lebih jauh lagi tentang produksi gas total, baik pada pH 6,5 atau pH 7,0 (gambar 4.13.1 dan 4.14.1) akan terlihat bahwa beda volume antara C : N : P = 100:1,25:0,25 dengan C:N:P = 100:5:1 tidak terlalu besar, dibanding dengan unsur N dan P yang harus diberikan untuk memenuhi perbandingan 100 : 5 : 1 , belum lagi kalau kita harus memperhitungkan konsentrasi ammonia pada effluent yang akan merupakan masalah tersendiri. Sehingga jika kita memperhatikan efisiensi produksi, maka perbandingan C:N:P = 100:1,25:0,25 akan menjadi pikiran yang lebih baik.

Apabila kita hubungkan dengan pH, maka pH awal 6,5 tetap memberikan hasil yang lebih baik, ini sesuai dengan pembahasan sebelumnya tentang pengaruh pH terhadap produksi gas.

Dari gambar 4.13.2 dan 4.14.2 dapat dilihat produksi gas methan, masing-masing untuk kondisi pH 6,5 dan 7,0 . Prosentase gas methan yang dihasilkan belum memuaskan, yaitu masih sekitar 18 % pada CNP existing, 14,6 % untuk CNP 100:1,25:0,25 dan 17,25 % untuk CNP = 100:5:1 , pada kondisi pH 6,5 .

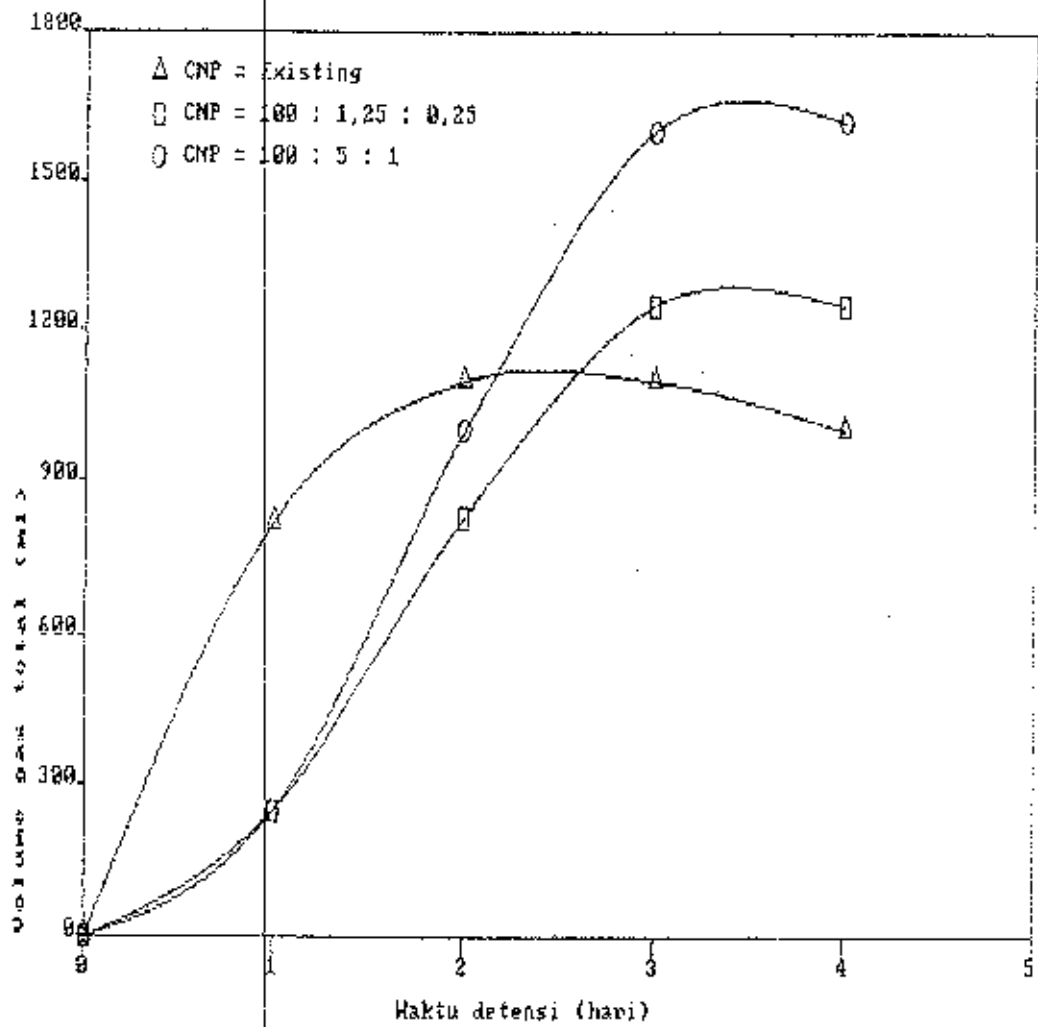
Sedangkan pada pH 7, prosentase gas methan 21,5 % untuk CNP existing, 12 % untuk CNP 100:1,25:0,25 dan 9 % untuk CNP 100:5:1 .

Belum bisa dipastikan kecenderungan yang terjadi dari hasil pengamatan terhadap gas methan ini. Hal ini berkaitan dengan adanya masalah teknis, yaitu trapping gas methan yang sangat sederhana, sehingga akurasi dari volume yang didapat masih diragukan. Volume gas methan yang diperoleh hanya menunjukkan kepada kita bahwa proses berjalan, artinya tahap hidrolisa fermentasi dan tahap methanasi dapat terjadi. Hanya kemungkinan ada ketidakseimbangan antara proses pembentukan asam dengan proses methanasi. Jika kecepatan produksi asam terlalu cepat, sedangkan kecepatan methanasi tidak dapat mengimbangi, maka akan terjadi konsentrasi asam volatile yang terlalu berlebihan sehingga terakumulasi, dan

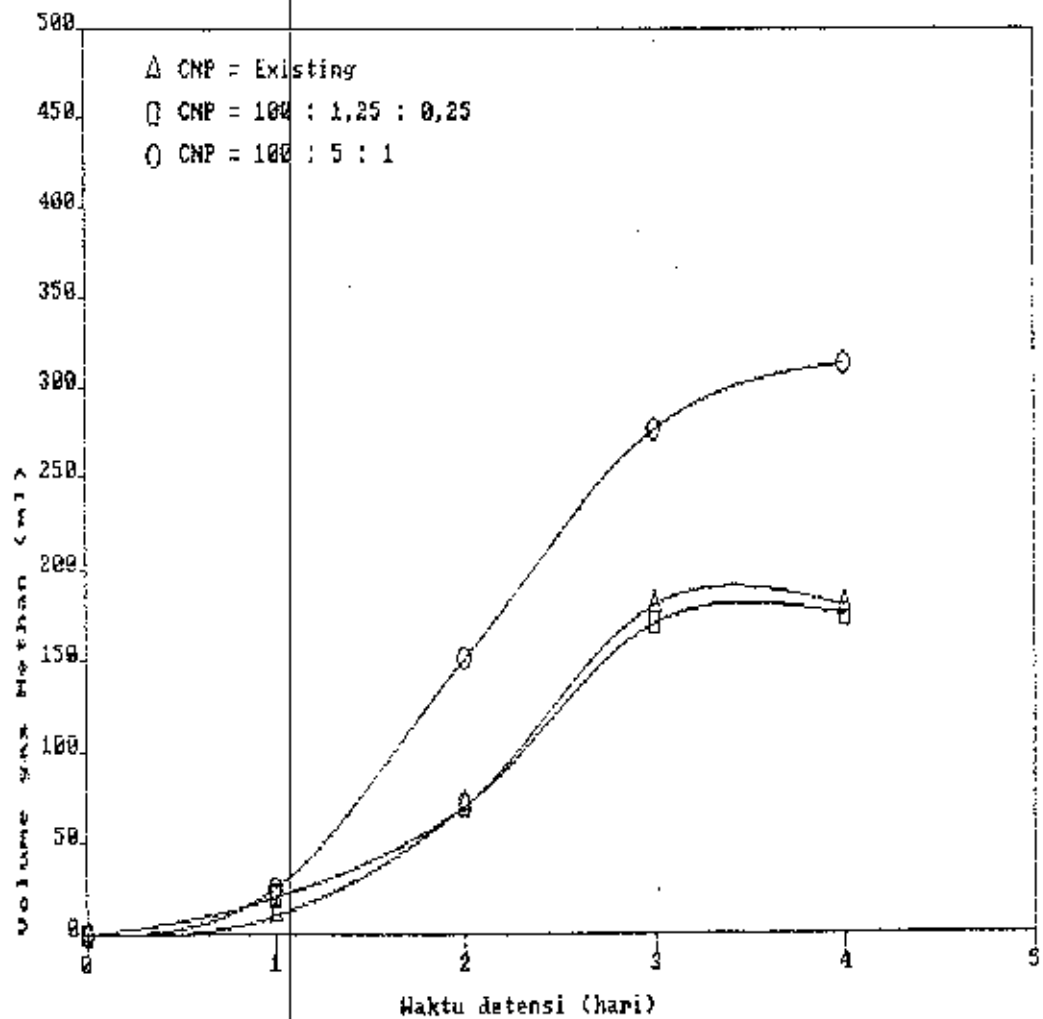
selanjutnya mengganggu tahap acetogenik. Jika tahap acetogenik terganggu maka tahap methanasi juga terganggu, karena bakteri acetogenik dalam hal ini bekerja sama dengan bakteri methan.

Dengan demikian fase acetogenik merupakan langkah kunci dari dekomposisi akhir, dimana kuantitas dan komposisi gas hasil anaerobik ditentukan oleh konsentrasi dan kemudahan menjadi methan dari substrat.

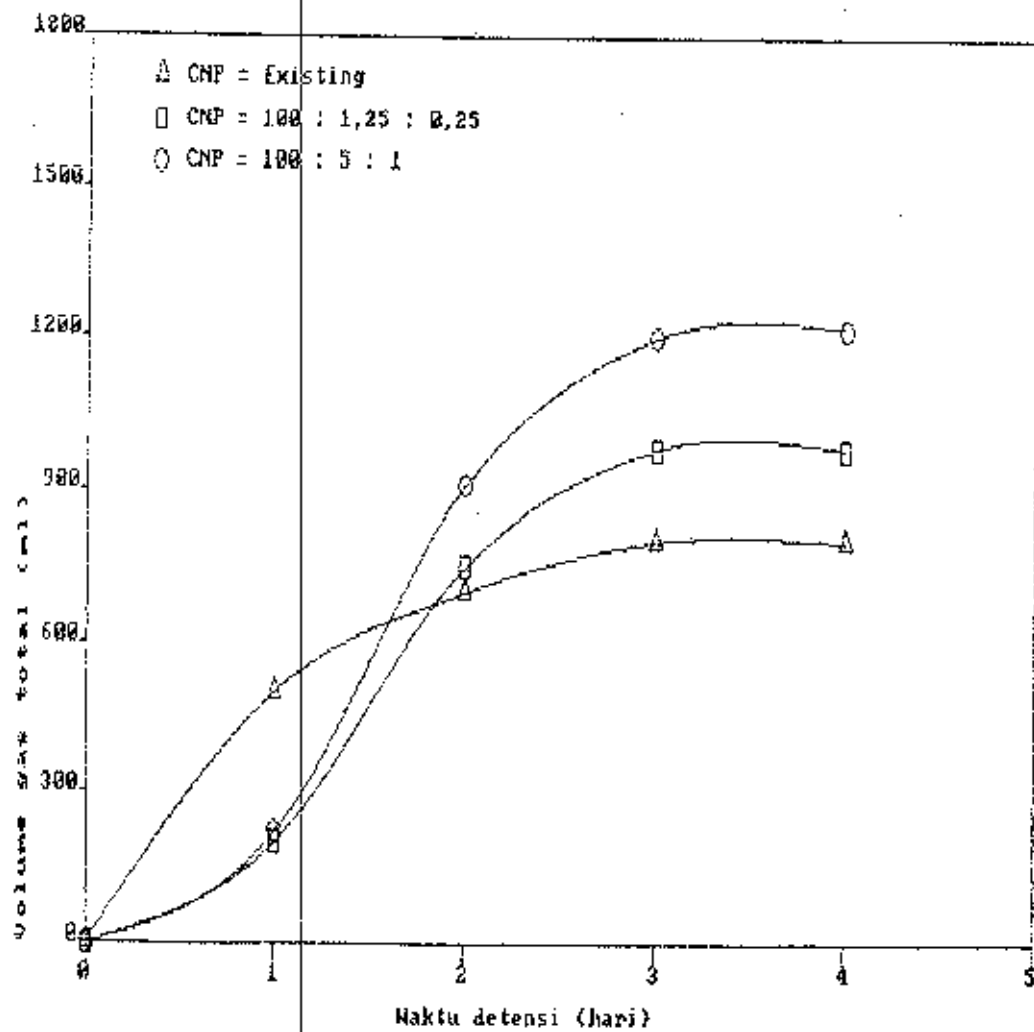




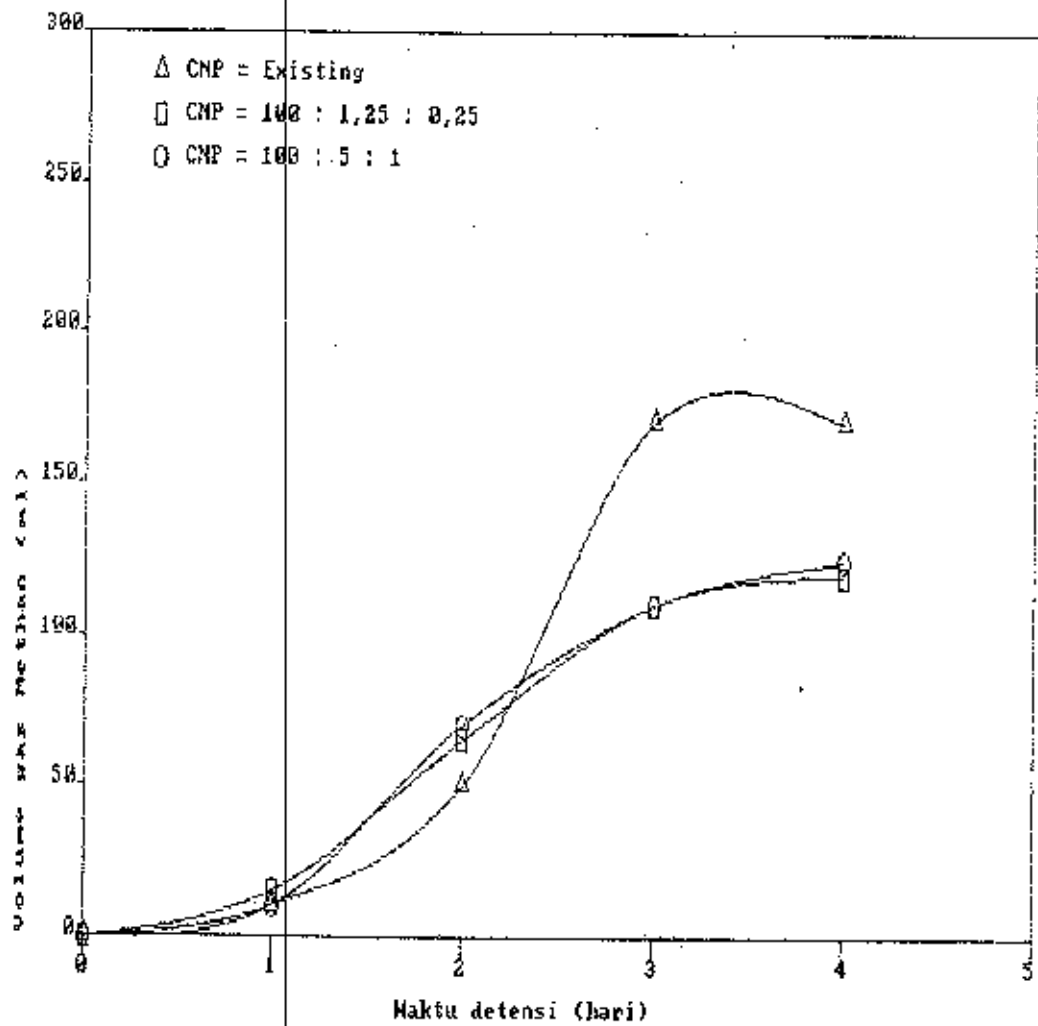
Gambar 4.13.1. Pengaruh nutrisi terhadap produksi gas total pada pH 6,5 dan reaktor dengan pengadukan



Gambar 4.13.2 Pengaruh nutrisi terhadap produksi gas metana pada pH 6,5 dan reaktor dengan pengadukan



Gambar 4.14.1. Pengaruh nutrisi terhadap produksi gas total pada pH 7,0 dan reaktor dengan pengadukan



Gambar 4.14.2. Pengaruh nutrisi terhadap produksi gas metana pada pH 7,0 dan reaktor dengan pengadukan

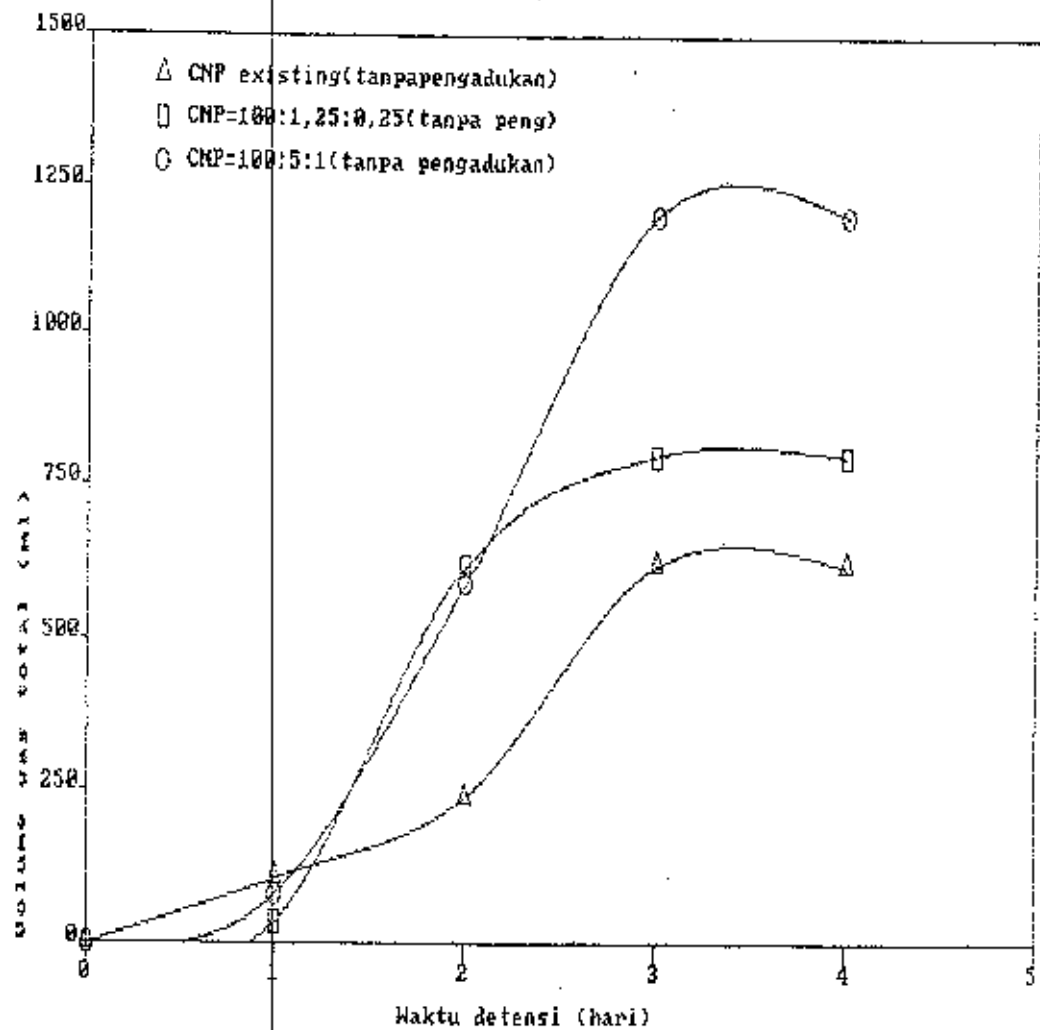
#### 4.3.3.2 Pada Reaktor Tanpa Pengadukan

Kecenderungan yang terjadi pada reaktor *dengan* pengadukan, terjadi pula pada reaktor *tanpa* pengadukan. Volume gas total yang diberikan pada pH 6,5 dan pH 7,0 yang terbesar diberikan oleh sampel dengan perbandingan CNP = 100:5:1. Alasan yang sama dengan pembahasan sebelumnya dapat diberikan untuk fenomena ini.

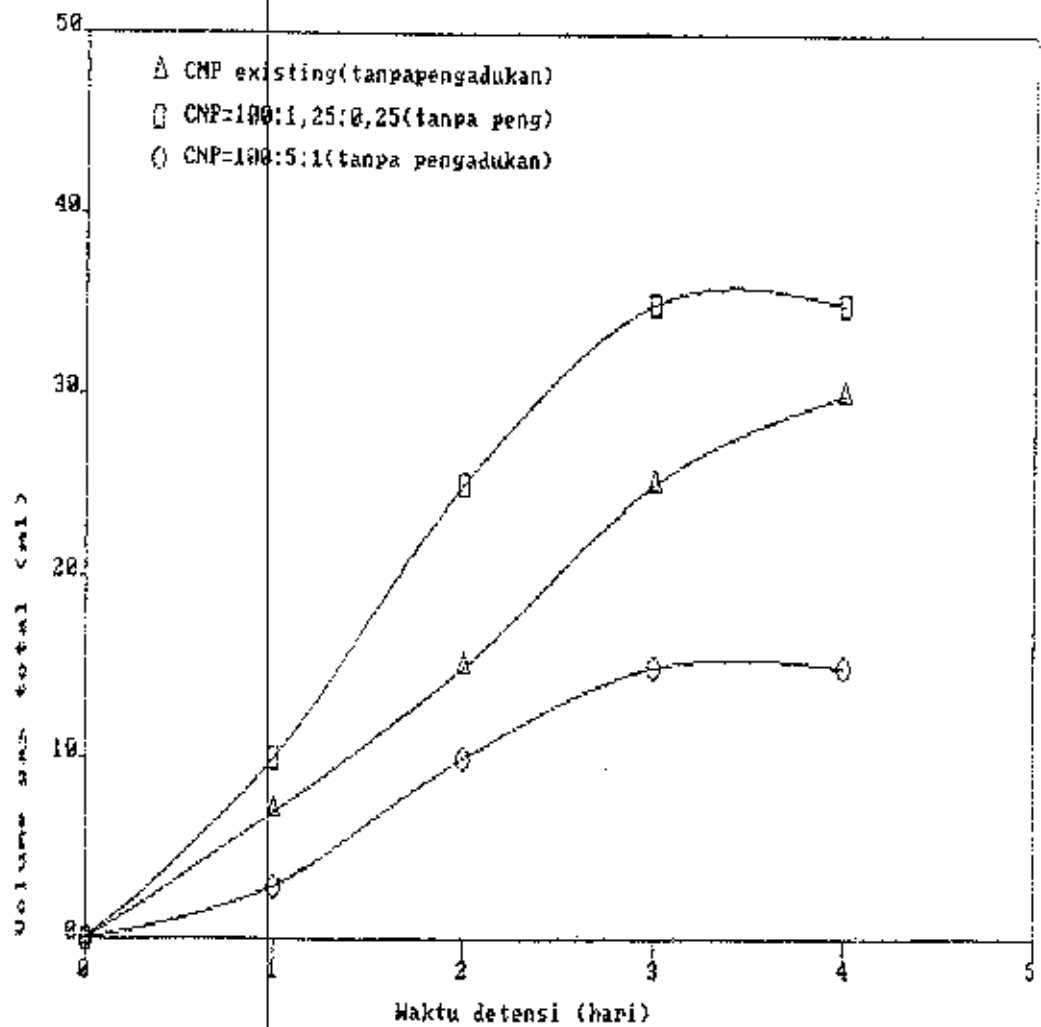
Hal lain yang membedakan dengan *running* pada reaktor *dengan* pengadukan adalah jumlah gas yang dihasilkan. Bila kita bandingkan antara gambar 4.15.1 dan 4.13.1 untuk CNP = 100:5:1 misalnya, akan didapat volume gas total = 1200 ml (gambar 4.15.1) dan volume gas total adalah 1600 (gambar 4.13.1). Kenyataan ini sangat beralasan, karena adanya pengadukan yang kontinyu sangat membantu proses kontak antara substrat dan mikroba. Hanya kecepatan pengadukan yang ada harus dijaga agar tidak terlalu cepat, karena hanya akan memecah simbiose antara bakteri acetogenik dengan bakteri methanogenik, selain juga akan memerlukan energi yang lebih besar.

Pada gambar 4.16.2, kita dapati pola yang menyimpang dari kecenderungan yang ada. Volume gas metan yang dihasilkan menunjukkan jumlah yang lebih banyak pada CNP = 100:1,25:0,25 dibanding CNP = 100:5:1, padahal gas total pada kondisi yang sama (ditunjukkan pada gambar 4.16.1) diperoleh volume yang lebih besar pada CNP =

100:5:1. Kenyataan ini menunjukkan ketidaksempurnaan pada trapping gas metan. Sehingga penyimpangan ini murni masalah teknis pengoperasian yang perlu disempurnakan.

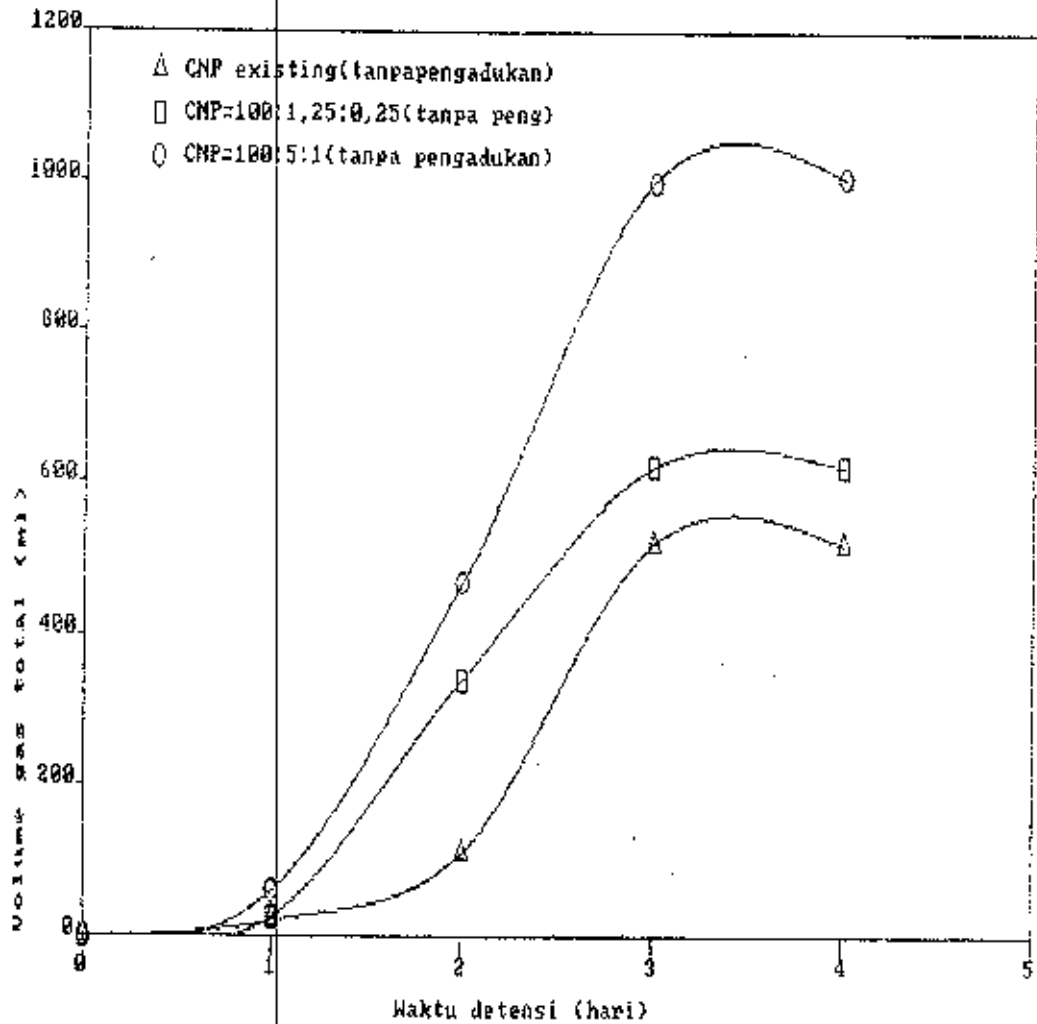


Gambar 4.15.1. Pengaruh nutrisi terhadap produksi gas total pada pH 6,5 dan reaktor tanpa pengadukan

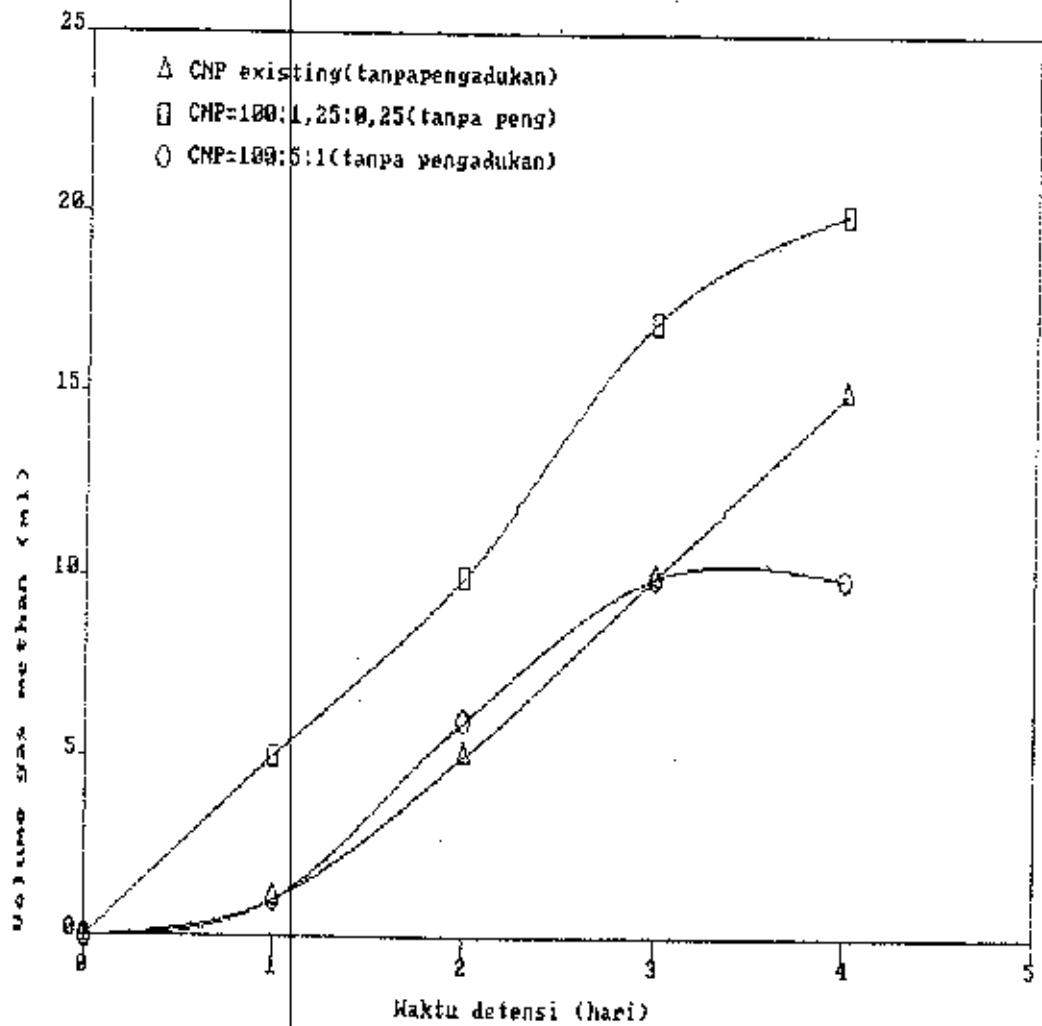


Gambar 4.15.2. Pengaruh nutrisi terhadap produksi gas metana pada pH 8,5 dan reaktor tanpa pengadukan





Gambar 4.16.1. Pengaruh nutrisi terhadap produksi gas total pada pH 7,0 dan reaktor tanpa pengadukan



Gambar 4.16.2. Pengaruh nutrien terhadap produksi gas metan pada pH 7,0 dan reaktor tanpa pengadukan

kemungkinan adanya  $O_2$  masih ada, sehingga dengan demikian yang dapat beraktivitas adalah bakteri fakultatif anaerobik. Faktor-faktor lingkungan lain seperti pH, nutrient dan alkalinitas sudah dijaga sedemikian rupa karena merupakan parameter penelitian.

Ditinjau dari segi kondisi limbah sendiri, banyak hal yang diperkirakan dapat menghambat proses anaerobik.

Di bawah ini adalah karakteristik air limbah yang dipakai sebagai sampel pada penelitian ini :

---

asal limbah	=	vinasse
COD	=	90.201 mg/lt
BOD	=	33.375 mg/lt
SS	=	25.748 mg/lt
N-Kjeldahl	=	45,91 mg/lt
NO <sub>3</sub>	=	1,78 mg/lt
Phosphorus (P)	=	11,23 mg/lt
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> - S	=	9.582 mg/lt
pH awal	=	3,1 - 3,2
ratio BOD/COD	=	0,37
ratio COD/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/g)	=	9,4

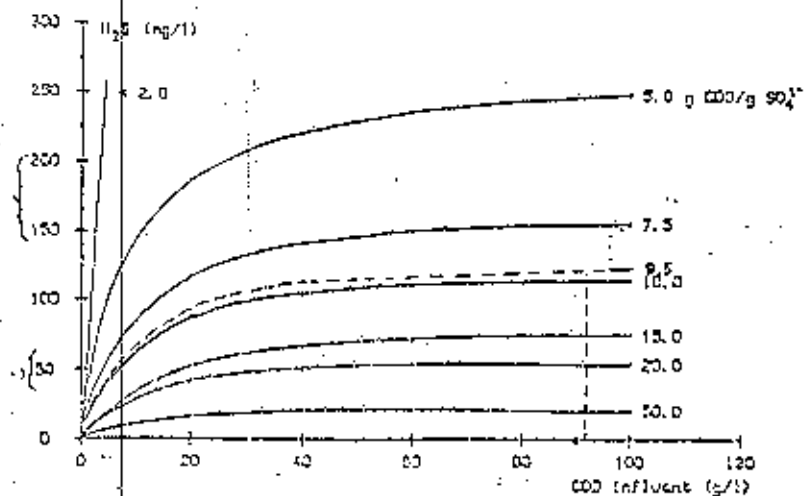
---

Seperti diketahui, gangguan pada anaerobik dapat terjadi bila terdapat senyawa sulfat dalam jumlah besar.

Karena bakteri acetogenik dapat bersimbiose dengan bakteri lain, yaitu bakteri *Desulfovibrio desulfuricans* yang juga mengkonsumsi hidrogen seperti bakteri methan. Bakteri ini akan mereduksi sulfat menjadi  $H_2S$ . Bakteri methan akan bersaing, substrat yang ada berkurang sehingga produksi methan pun menurun. Pada sisi lain,  $H_2S$  yang terbentuk merupakan racun terhadap bakteri methan sehingga makin menurunkan populasinya. Konsentrasi  $H_2S$  sebesar 23 mg/lit sudah dapat mengganggu keberadaan bakteri methan dalam reaktor (Wahyono Hadi, 1991).

Untuk dapat memperkirakan berapa konsentrasi  $H_2S$  yang terbentuk akibat adanya sulfat, dilakukan pendekatan berdasar model yang dibuat oleh Lettinga et. al. seperti terlihat pada gambar di bawah ini :

Gambar 4.4. Hydrogensulphide concentration in digestion liquid as a function of influent - COD



Maka didapat konsentrasi  $H_2S$  di dalam reaktor sekitar 125 mg/lt. Menurut Kroiss & Wabnegg, konsentrasi  $H_2S$  bebas sebesar 50 mg/lt sudah dapat menghambat proses acetotrophic - methanogens sampai sebesar 50 % . Tetapi hambatan yang benar-benar mengganggu akan terjadi bila konsentrasi  $H_2S$  bebas sebesar 200 mg/lt .

Hal ini sesuai dengan kenyataan yang didapat pada penelitian ini bahwasanya proses anaerobik tidak sepenuhnya terganggu, hanya saja secara teoritis ratio antara volume biogas / g COD removal kecil nilainya.

Untuk menjaga agar hambatan yang disebabkan karena  $SO_4^{2-}$  - S tidak terjadi, ada beberapa hal yang dapat dilakukan, misalnya :

- Pengenceran konsentrasi influent, hal ini secara proporsional akan mengurangi konsentrasi  $H_2S$  pada nilai COD di bawah 15 gr/lt (lihat gambar 4.4)
- Menambah garam-garam besi ke dalam reaktor untuk mempresipitasi sulfida dari larutan. Cara ini agak mahal dan juga menghasilkan effluent yang sangat hitam (Grusenmeyer, S, et al, 1985).

Dilihat dari penurunan beban organik, efisiensi yang terjadi juga kecil, padahal menurut Benefield & Randall (1980) pada unjuk kerja proses kontak secara anaerobik dengan sample molasses (tetes, bahan dasar alkohol)

effisiensi pengolahan sekitar 69 % , seperti terlihat pada tabel 4.8 :

Tabel 4.8. Unjuk kerja pengolahan untuk proses kontak secara anaerobik

Limbah	tr (hari)	Tb (°C)	BODs		
			Limbah (mg/l)	BOD (kg/m <sup>3</sup> .d)	% terolah
Tepung maizena	3,3	22,8	6280	1,78	88
Whisky	8,2	33,3	25000	4,0	95
Katun	1,3	30	1800	1,19	87
Citrun	1,3	33,3	4800	3,43	87
Bir	2,3	-	3900	2,04	96
Tepung	3,8	35	14000	1,6	80
Anggur	2,0	33,3	23400	11,7	85
Ragi	2,0	33,3	11900	5,96	85
Molasses	3,8	33,3	32800	8,75	69
Pengalengan	1,3	33,3	2000	1,76	65

Catatan : tr = waktu retensi hidrolis

Tb = temperatur pengeringan

limbah = BODs yang belum terolah

BOD = BOD yang ditambahkan

% terolah = effisiensi pengeringan anaerobik.

Yang menyebabkan kecilnya efisiensi adalah besarnya beban organik pada sampel yang dianalisa. Vinase dari PAS ini mempunyai kandungan BOD = 33.375 mg/lt, melebihi beban organik yang tertera pada tabel Randall di atas. Hal ini dapat dimengerti karena jika beban organik pada influent berlebihan (overloading) maka mikroorganisme tidak mencukupi untuk menguraikan semuanya. Apalagi dalam penelitian ini memakai sistem batch proses, sehingga tidak ada penambahan substrat dan seeding secara kontinyu. Akibatnya di tengah proses apabila ada unsur toksisitas yang menghambat kerja mikroorganisme, akan semakin dipercepat ketidak-aktifan mikroorganisme dengan adanya overloading tadi.

Verstraete (1991) juga menyatakan bahwa beban volumetrik maksimal untuk high rate water treatment pada anaerobik digestion adalah 50 kg COD/m<sup>3</sup> atau sekitar 50.000 mg/lt.hari. Sehingga dengan demikian beban volumetrik pada sampel ini yaitu 90.201 mg COD/lt adalah terlalu besar yang merupakan salah satu faktor penyebab rendahnya efisiensi pengolahan. Hal lain yang dapat pula dijadikan indikasi rendahnya efisiensi pengolahan adalah ratio BOD / COD yang kecil (sekitar 0,37), yang artinya air limbah sukar didegradasi secara biologis.

Tabel 4.9. Recapitulation on Anaerobic Digestion (Verstraete, 1991)

	Bv	$\theta_X$ (D)	$\theta_H$ (D)
<u>* Liquid State Fermentation</u>			
- High Rate Water Treatment	10 → 50	20 → ∞	0,1 → 2
<u>Characteristics :</u>			
Readily Biodegradable Substrates, Low SS			
- Completely Mixed	2 → 5	20 → 50	20 → 30
<u>Characteristics :</u>			
Substrate in the Particulate Form			
<u>* Solid State Fermentation</u>			
- High Rate Solids Fermentation	20 → 40	10 → 20	10 → 20
<u>Characteristics :</u>			
Soluble + Particulate Substrates			

Bv = Volumetric Loading Rate (kg COD/m<sup>3</sup>R.D)



## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian pengaruh pH, alkalinitas dan nutrien terhadap produksi gas metan pada pengolahan limbah industri alkohol secara anaerobik dengan sistem batch proses pada reaktor dengan dan tanpa pengadukan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Pengaturan pH influent sangat berpengaruh terhadap produksi gas pada proses anaerobik ini. pH awal 8,5 diketahui memberikan hasil yang lebih baik dalam produksi gas, baik gas total maupun gas metan di dalam reaktor dengan ataupun tanpa pengadukan.
2. Pemberian unsur alkalinitas berupa senyawa  $\text{CaCO}_3$  tidak menampakkan hasil yang lebih baik daripada sampel yang tanpa penambahan  $\text{CaCO}_3$ . Hal ini disebabkan senyawa  $\text{CaCO}_3$  itu sendiri yang tingkat kelarutannya sangat rendah dan juga karena sistem batch yang dipakai pada penelitian ini tidak memungkinkan penambahan senyawa  $\text{CaCO}_3$  di tengah proses.

Penambahan  $\text{CaCO}_3$  paling efektif terdapat pada sampel dengan perbandingan nutrien 100 : 1,25 : 0,25 , karena keberadaan unsur P pada range yang dibutuhkan

akan dapat menghambat presipitasi  $\text{CaCO}_3$ , artinya mengurangi butiran-butiran  $\text{CaCO}_3$  yang menyusup di sela solid dan menghambat aktivitas mikroba.

3. Pengaturan perbandingan nutrien pada sampel memberikan hasil bahwa sampel dengan pembebanan terbesar ( 100 : 5 : 1 ) menghasilkan gas yang paling besar pula. Tapi bila ditinjau dari efisiensi produksi, perbandingan C : N : P = 100 : 5 : 1 bukan yang paling efisien, meskipun volume gas yang dihasilkan lebih besar. Karena prosentase nutrien yang ditambahkan lebih besar daripada prosentase kelebihan gas yang dihasilkan. Sehingga perbandingan C : N : P = 100 : 1,25 : 0,25 lebih memberikan hasil yang optimum.
4. Ada atau tidaknya pengadukan sangat berpengaruh terhadap produksi gas, karena pengadukan limbah selama proses anaerob berlangsung dapat mempercepat larutnya solid dan mempercepat pula simbiosis antara bakteri acetogenik dan bakteri methanogenik. Yang harus diperhatikan adalah bahwa pengadukan harus dalam kecepatan yang sedang dan merata. Pengadukan yang terlalu cepat selain dapat memisahkan simbiosis yang sudah terbentuk juga membutuhkan konsumsi energi yang terlalu tinggi.

5. Besarnya beban organik (COD) yang dikandung oleh sampel sangat mempengaruhi kemampuan mikroorganisme untuk menguraikannya. Seperti yang terjadi pada penelitian ini, sampel mengandung beban organik awal yang tinggi ( sekitar 90.000 mg/l ), sedangkan seeding mikroorganisme hanya 10% ( sekitar 10 g/l), sehingga mikroorganisme tidak mampu menguraikan semua beban organik yang ada.

## 5.2. SARAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dan didapatkan hasilnya ini, dapat disimpulkan beberapa hal berkaitan dengan pengolahan anaerobik, sekaligus dapat diketahui beberapa kekurangan yang ada.

Beberapa hal yang dapat dilakukan untuk penyempurnaan adalah sebagai berikut :

1. Melakukan penelitian dengan variasi parameter seperti pada penelitian ini dengan memakai sistem two-stage, terutama untuk mengetahui pengaruh penambahan alkalinitas jika diberikan pada tahap methanasi.

2. Mengganti unsur-unsur alkalinitas yang ditambahkan, tidak menggunakan  $\text{CaCO}_3$ , tetapi memakai senyawa lain yang tingkat kelarutannya lebih tinggi, misalnya  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  atau  $\text{NaHCO}_3$ .
3. Melakukan pengukuran terhadap parameter VFA (Volatile Fatty Acid) untuk dapat memberikan gambaran lebih jelas terhadap produksi gas metan yang dihasilkan.
4. Melakukan variasi terhadap jumlah mikroorganisme yang ditambahkan. (seeding) dan juga melakukan pengenceran terhadap kandungan beban organik untuk mengetahui hubungan antara besarnya beban organik dengan jumlah mikroorganisme yang harus ada, sehingga dapat mencapai hasil yang optimal.
5. Lumpur yang diambil untuk seeding diusahakan yang mengandung bakteri asetogenik dan metanogenik, untuk menjamin keseimbangan proses asidifikasi dan metanasi.

## LAMPIRAN A

### ANALISA PERMANGANAT VALUE (PV)

#### A.1. ALAT-ALAT

- Erlenmeyer 250 ml
- labu ukur
- pipet volum
- buret
- pemanas listrik

#### A.2. REAGEN

- larutan  $\text{KMnO}_4$  0,1 N
- larutan  $\text{KMnO}_4$  0,01 N
- larutan asam oksalat 0,1 N
- larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4N

#### A.3. CARA KERJA

- a. Membebaskan erlenmeyer dari zat organik
  - mengisi erlenmeyer dengan aquadest
  - menambahkan  $\text{KMnO}_4$  0,01 N sampai warna merah muda
  - dipanaskan selama 10 menit
  - bila warna merah muda hilang, ditambahkan  $\text{KMnO}_4$  0,01 N

- dipanaskan lagi hingga warna merah muda tidak hilang
- bila warna merah muda tidak hilang, air tersebut dibuang dan erlenmeyer telah bebas organik

b. Pemeriksaan Sampel

- mengambil 100 ml sampel, yang telah mengalami pengenceran sesuai yang dikehendaki
- menambahkan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 N sebanyak 2,5 ml
- menambahkan  $\text{KMnO}_4$  0,01 N sampai warna merah muda
- dipanaskan sampai mendidih
- ditambahkan lagi 10 ml  $\text{KMnO}_4$  0,01 N
- dipanaskan lagi 10 menit, apabila selama pemanasan warna hilang, ditambahkan lagi  $\text{KMnO}_4$  sampai warna tidak hilang
- kemudian ditambahkan 1 ml asam oksalat 0,1 N , sehingga warna merah muda hilang
- dititrasi dengan  $\text{KMnO}_4$  0,01 N sampai timbul warna merah muda

A.4. PERHITUNGAN

$$\text{PV} = \frac{1000}{100} \times \left\{ (10+a) + N_{\text{KMnO}_4} - (b) \times N_{\text{oksalat}} \right\} \\ \times 31,6 \times \text{pengenceran}$$

dimana :

PV = angka permanganat (mg/lt)

a = volume titran  $\text{KMnO}_4$  (ml)

b = volume penambahan asam oksalat (ml)

N  $\text{KMnO}_4$  = normalitas  $\text{KMnO}_4$

N oksalat = normalitas oksalat

## LAMPIRAN B

### ANALISA C O D

#### B.1. ALAT - ALAT

- alat refluks
- batu didih
- pemanas listrik
- buret 50 ml
- pipet volum 25 ; 10 ; 5 ml
- beker glass 200ml
- karet penghisap (propipet)
- labu ukur

#### B.2. REAGEN

- larutan standart kalium dikromat 0,25 N
- perak sulfat (  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  )
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat
- reagen asam sulfat
- larutan standart Ferro Amonium Sulfat (FAS) 0,1 N
- indikator ferroin
- kristal  $\text{HgSO}_4$



### B.3. CARA KERJA

- Memasukkan 0,4 gram  $\text{HgSO}_4$  kedalam erlenmeyer COD
- memasukkan 5 atau 6 batu didih yang telah dibersihkan terlebih dahulu kedalam erlenmeyer COD
- menambahkan larutan sampel 20 ml
- menambahkan 10 ml  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,25 N
- menambahkan 30 ml reagen asam sulfat dan mengocok perlahan-lahan supaya panasnya merata
- mengalirkan air pendingin pada kondensor dan meletakkan erlenmeyer COD dibawah kondensor
- menempatkan kondensor dan erlenmeyer COD diatas pemanas listrik, menyalakannya dan merefluks larutan selama 2 jam
- membiarkan gelas refluks dingin dahulu, kemudian membilas kondensor dengan air suling sebanyak kira-kira 25 - 50 ml
- melepaskan gelas refluks dari kondensor, mendinginkan larutan kemudian mengencerkan larutan yang telah direfluks tadi sampai 2x jumlah larutan dalam gelas refluks dengan air suling, kira-kira 150 - 200 ml dan mendinginkan lagi sampai suhu ruangan
- menambahkan 3 - 4 tetes indikator ferroin
- menitrasi dengan FAS 0,1 N sampai warna hijau biru menjadi coklat merah

- untuk analisa blanko dilakukan seperti pada sampel, hanya air sampel diganti dengan air suling

#### B.4. Perhitungan

$$\text{C O D (mg O}_2\text{/l)} = \frac{(a - b) \times N \times 8000}{\text{ml sampel}}$$

dimana, a = ml FAS yang digunakan untuk titrasi blanko

b = ml FAS yang digunakan untuk titrasi sampel

N = normalitas larutan FAS

## LAMPIRAN C

### ANALISA NITROGEN

Dalam analisa nitrogen , senyawa-senyawa yang akan dianalisa meliputi : nitrogen netral (gas  $N_2$ ) , amoniak ( $NH_3$ ), Nitrit ( $NO_2$ ), nitrat ( $NO_3$ ) dan nitrogen organis (amin, dsb.)

Jumlah nitrogen organis ditambah jumlah nitrogen amoniak yang sudah ada dalam larutan merupakan *nitrogen Kjeldahl*.

Sedangkan nitrit ( $NO_2$ ) merupakan senyawa yang tidak stabil, biasanya tidak bertahan lama dan merupakan keadaan sementara proses oksidasi antara amoniak dan nitrat.

Demikian juga keadaan gas  $N_2$  di dalam larutan tidaklah begitu penting untuk diketahui. Oleh karena itu, dalam analisa nitrogen ini yang akan dianalisa adalah analisa N-Kjeldahl dan analisa N-Nitrat.

#### C.1 ANALISA N-KJEHD AHL

##### C.1.1. ALAT-ALAT

- 1 unit spektrofotometer (spectronic 20)
- 2 buah labu kjeldahl 250 ml & pemanas
- 4 buah erlenmeyer 100 ml
- beberapa buah pipet volum
- cuvet

### C.1.2. REAGEN

- larutan standart amonia
- natrium hidroksida tiosulfat
- larutan digest
- larutan Nessler
- indikator pp
- larutan asam borat ( $H_3BO_3$ )
- larutan buffer borat
- larutan NaOH 6N
- air suling bebas amoniak

### C.1.3. CARA KERJA

- menuangkan sampel asli sebanyak 25 ml kedalam labu Kjedahl 0,25 l. Sampel yang diambil setelah mengalami pengenceran 50x.
- menambahkan dengan hati-hati reagen peleburan (digest) sebanyak 5 ml
- memasukkan beberapa batu didih kedalam labu kjedahl dan mengocok campuran sampel tersebut
- campuran dipanaskan pada alat peleburan Kjedahl, sampai uap  $SO_3$  keluar. Pendidihan diteruskan sampai larutan menjadi jernih dan berwarna kuning muda atau tidak berwarna, waktu yang diperlukan kira-kira 1 jam. Digesti diteruskan selama 30 menit. Kemudian didinginkan dan diencerkan sampai

## LAMPIRAN D

### ANALISA PHOSPHAT

#### D.1. ALAT - ALAT

- Spektrofotometer dengan panjang gelombang 650 nm
- kuvet
- erlenmeyer
- pipet volum
- pemanas listrik
- labu ukur

#### D.2. REAGEN

- indikator phenolphthalein
- NaOH 1N
- Larutan digest
- Air suling bebas P
- $K_2S_2O_8$
- aquadest

#### D.3. CARA KERJA

- mengambil 25 ml sampel, setelah diencerkan 10x, ditambahkan pp dan dilihat apakah ada perubahan warna menjadi merah atau tidak

- dinetralkan dengan NaOH secukupnya
- ditambahkan 0,5 - 1 ml larutan digest
- ditambahkan  $K_2S_2O_8$  sebanyak 0,5 gram, kemudian memanaskan campuran tersebut sehingga tersisa  $\pm$  5 ml
- diencerkan dengan air bebas P secukupnya, yang berfungsi sebagai penouci
- menambahkan larutan NaOH secukupnya sehingga terjadi perubahan warna
- mengencerkan sampai dengan volume 50 ml, kemudian dikocok
- dibiarkan beberapa saat, sekitar 10 menit, selanjutnya dibaca absorbansinya pada spektrofotometer dengan  $\lambda = 650$ .

## LAMPIRAN E

### PEMBEBANAN

Air buangan awal (vinase) dari pabrik alkohol dan spiritus Mojokerto memiliki kandungan COD  $\approx 90147$  mg/l

$$N = 47,69 \text{ mg/l}$$

$$P = 11,23 \text{ mg/l}$$

Dari kondisi tersebut, maka perbandingan C : N : P = 100 : 0,053 : 0,0125.

Jika diinginkan pembebanan (feeding) dengan dua variasi yaitu C:N:P = 100:5:1 dan C:N:P = 100:1,25:0,25, maka perhitungan senyawa-senyawa yang ditambahkan adalah sebagai berikut :

#### 1. Perbandingan C:N:P = 100:5:1

Untuk menambah unsur N dipakai Urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )

- Unsur N yang perlu ditambahkan,

$$= 5 - 0,053$$

$$\approx 4,947 \text{ mg/l}$$

- Urea yang perlu ditambahkan,

$$= \frac{32}{14} \times 4,947$$

$$= 21,9 \text{ mg/l}$$

$$\begin{aligned}
 - \text{ Sehingga untuk COD} &= 90147 \text{ mg/l , Urea yang dibutuhkan,} \\
 &= \frac{90147}{100} \times 21,9 \\
 &= 19749,5 \text{ mg/l} \\
 &= 19,75 \text{ gram/liter}
 \end{aligned}$$

Untuk menambah unsur P dipakai senyawa  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

$$\begin{aligned}
 - \text{ Unsur P yang perlu ditambahkan,} \\
 &= 1 - 0,0125 \\
 &= 0,9875 \text{ mg/l}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 - \text{ KH}_2\text{PO}_4 \text{ yang perlu ditambahkan,} \\
 &= \frac{136}{31} \times 0,9875 \\
 &= 4,332 \text{ mg/l}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 - \text{ Sehingga untuk nilai COD} &= 90147 \text{ mg/l, KH}_2\text{PO}_4 \text{ yang} \\
 &\text{dibutuhkan,} \\
 &= \frac{90147}{100} \times 4,332 \\
 &= 3905,4 \text{ mg/l} \\
 &= 3,9 \text{ gram/liter}
 \end{aligned}$$

## 2. Perbandingan C:N:P = 100: 1,25 : 0,25

Penambahan unsur N

$$\begin{aligned}
 - \text{ Unsur N yang perlu ditambahkan,} \\
 &= 1,25 - 0,053 \\
 &= 1,197 \text{ mg/l}
 \end{aligned}$$



- Urea yang ditambahkan,

$$\begin{aligned} &= \frac{62}{14} \times 1,197 \\ &= 5,3 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

- Jika COD air buangan = 90147 mg/l, urea yang dibutuhkan,

$$\begin{aligned} &= \frac{90147}{100} \times 5,3 \\ &= 4777,79 \text{ mg/l} \\ &= 4,8 \text{ gram/liter} \end{aligned}$$

Penambahan unsur P

- Unsur P yang perlu ditambahkan,

$$\begin{aligned} &= 0,25 - 0,0125 \\ &= 0,2375 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

- Senyawa  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  yang ditambahkan,

$$\begin{aligned} &= \frac{136}{31} \times 0,2375 \\ &= 1,04 \text{ mg/l} \end{aligned}$$

- Jika COD air buangan = 90147 mg/l,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  yang dibutuhkan,

$$\begin{aligned} &= \frac{90147}{100} \times 1,04 \\ &= 939,3 \text{ mg/l} \\ &= 0,94 \text{ gram/liter} \end{aligned}$$

## LAMPIRAN G

### ANALISA ALKALINITAS

#### G.1. ALAT-ALAT

- beker glass 1000 ml
- pengaduk magnetis pipet tetes
- buret 25 ml
- pH meter

#### G.2. REAGEN

- HCl 0,1 N
- indikator phenolphthalein
- indikator metyl orange

#### G.3. CARA KERJA

- mengambil 100 ml sampel kemudian ditambahkan 20 tetes indikator pp.

Bila terjadi warna merah muda, dititrasi dengan HCl 0,1 N sampai tidak berwarna, ml titran dicatat ( $= p$ )

- Menambahkan 2 - 3 tetes indikator metyl orange
- dititrasi dengan HCl 0,1 N sampai warna kuning berubah menjadi jingga, ml HCl dicatat ( $= m$ )

## G.4. PERHITUNGAN

$$\text{alkalinitas (mg/l)} = \frac{1000}{100} \times \frac{A \times B}{C} \times 50,4$$

dimana, A = ml titran (HCl)

B = normalitas HCl

C = ml sampel

- Untuk sampel 1000 ml air + 1250 mg  $\text{CaCO}_3$  dan dilakukan pengadukan secara kontinu selama 24 jam.

Volume HCl 0,1 N (A) = 3 ml

B = 0,1 N

C = 100 ml

$$\longrightarrow \frac{1000}{100} \times 3 \times 0,1 \times 50,4 = 151,2 \text{ mg/l}$$

- Untuk sampel air PDAM (1000 ml)

A = 3 ml

B = 0,1 N

C = 100 ml

$$\longrightarrow \frac{1000}{100} \times 3 \times 0,1 \times 50,4 = 151,2 \text{ mg/l}$$

## LAMPIRAN F

### ANALISA SULFAT

#### F.1. ALAT-ALAT

- Labu ukur 50 ml
- Spektrofotometer dengan panjang gelombang 420 nm
- kuvet
- erlenmeyer
- spatula
- pipet volum

#### F.2. REAGEN

- 2,5 ml salt acid \*
- 2 spatula  $\text{BaCl}_2$
- aquadest

\* Salt Acid = 240 gram  $\text{NaCl}$  + 20 ml  $\text{HCl}$  pekat, kemudian diencerkan menjadi volume 1 l dengan aquadest

#### F.3. CARA KERJA

- Mengambil 25 ml sampel setelah mengalami pengenceran 50 X
- Ditambahkan 2,5 ml salt acid dan 2 spatula  $\text{BaCl}_2$
- Dibiarkan beberapa saat, kemudian diperiksa pada spektrofotometer dengan  $\lambda = 420 \text{ nm}$ .

## DAFTAR PUSTAKA

- 
- Alaert, G, DR. Ir., Sumestri, S, Ir. *Metoda Penelitian Air*, Usaha Nasional Surabaya, 1987
  - APHA, AWWA, WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 15<sup>th</sup> edition, Washington, 1980
  - Benefield, L.D. , Randall, C.W. , *Biological Process Design for Wastewater Treatment*, Prentice Hall, Inc. , New Jersey, 1980
  - Hammer, Mark J. , *Water and Wastewater Technology*, SI Version, John Wiley and Sons, Inc. Toronto, 1977
  - Metcalf and Eddy, Inc. *Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse*, Second Edition, McGraw-Hill, 1979
  - Price, E.C. , Cheremisinoff, P.N. , *Biogas Production and Utilization*, Ann Arbor Science, 1981
  - Reynold, T.D. , *Unit Operation and Processes in Environmental Engineering* , Brooks/Cole Engineering Division, Monterey, California, 1982
  - Soekidjan S.D. , *Pengolahan Air Limbah Pabrik Alkohol & Spiritus secara anaerobik di P.D. Aneka Kimia*, PAS Wates Mojokerto, 1981
  - Stuckey , D.C. , *Technology Assesment Study of Biogas in Developing Countries*, IRCWD, 1983
  - Verstraete, W , Ir , DR , Prof. , *Biotechnological Processes in Environmental Technology*, part II, Laboratory General and Applied Microbial Ecology, University of Gent, 1990-1991

- Wahyono Hadi, Ir, DR, *Unjuk Kerja Pengeraman Anaerobik Limbah Enceng Gondok Dengan dan Tanpa Pengadukan*, Laporan Penelitian, Program Studi Teknik Lingkungan , FTSP, ITS, 1992